BHS V 292 - 3,1,2

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke
Bibliothek:
Gruppe: V
B Nr. 292
Aktiengesellschaft

Bayerische Staatsbibliothek
<36646210080017

AMTLICHER BERICHT

ÜBER DIE

WIENER WELTAUSSTELLUNG

IM

JAHRE 1873.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

AMTLICHER BERICHT

ÜBER DIE

WIENER WELTAUSSTELLUNG

IM

JAHRE 1873.

ERSTATTET

VON DER

CENTRALCOMMISSION DES DEUTSCHEN REICHES

FÜR DIE

WIENER WELTAUSSTELLUNG.

IN DREI BÄNDEN.

DRITTER BAND.

ERSTE ABTHEILUNG.

ZWEITE HÄLFTE.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1877.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

INHALTSVERZEICHNISS

DER

ZWEITEN HÄLFTE DER ERSTEN ABTHEILUNG

DES

DRITTEN BANDES.

Dritte Gruppe:

Chemische Industrie.

Dritte Abtheilung:

Organische Verbindungen.

	Seite
Pflanzenfaser. Von Dr. Hugo Müller	3
Cellulose und Zellengewebe	6
Incrustirung der Zellenmembran	8
Korkbildung. Verholzung	9
Intercellularsubstanz	11
Chemische Eigenschaften der Cellulose	12
Das textile Pflanzengewebe	17
Das Wesen des Bleichprocesses	19
Festigkeit der Pflanzenfasern	22
Unterscheidungsmerkmale der Pflanzenfasern	23
Quantitative Bestimmung der Cellulose	26
Hygroskopicität der Pflanzenfasern	30
Materialien für die Textil-Industrie. Pflanzenhaare	32
Baumwolle	32
Bombaxwolle	33
Vegetabilische Seide	34
Bastfasern dicotyler Pflanzen	35
Flachs und Hanf	35
Sunn (*Crotalaria juncea L.*)	38
Gambohanf (*Hibiscus cannabinus L.*)	39
Sidafasern (*Sida retusa sp.*)	40

Seite

Asclepiadeenfasern 40
Apocyneenfasern 41
Nesselfasern 41
Chinagrass, Rhea, Ramie 42
Jute 52
Bastfaser von *Abelmoschus tetraphyllos* 59
Bastfaser von *Thespesia lampas* und *populnea* 60
Bastfaser von *Urena sinuata* 60
Bastfaser von *Bauhinia Spec.* 60
Bastfaser von *Cordia latifolia* etc. 61
Baste 61
Lindenbast 62
Bast von *Broussonetia papyrifera* 63
Bast von *Adansonia digitata* 63
" " *Sterculia villosa* 63
" " *Holoptelea integrifolia* 64
" " *Kydia calycina* 64
" " *Hibiscus elatus* 64
" " *Lasiosyphon speciosus* 64
" " *Sponia Wightii* 64
" " *Lagetta lintearia* 65
Waldwolle 65
Gefässbündel monocotyler Pflanzen 66
Phormiumfaser oder Neuseelandflachs 66
Musafasern. Manilahanf 69
Aloëfaser 71
Agavenfaser 71
Ananasfaser 72
Faser der *Tillandsia usneoides* 72
Pandanusfaser 73
Raphia Ruffia 73
Kitulfaser. Piassave. Gomuti oder Ejou 74
Cocosnussfaser Coir oder Khair 75
Materialien für die Papier-Industrie. (Einleitung) 76 — 87
Papyrus. Chinesisches Reispapier 77
Stroh 87
Esparto, Halfa oder Alfa 99
Dissgras 104
Blätter von Chamaerops sp. und anderen Palmenarten 105
Schilfrohr 106
Zuckerrohr 109
Bambusrohr 110
Bastrinden. (Chinesisches und japanesisches Papier) 113
Adansoniabast 120
Jute-Abfälle 122
Hopfenreben 123
Brennnessel 125
Gombo (*Okhro*, *Okhra*) 126
Kartoffelstengel 128
Holzstoff 129

Seite
Mechanische Zubereitung des Holzstoffes 130
Chemisch zubereiteter Holzstoff 133
Stärkemehl-Industrie. Von Dr. C. Scheibler 152
Rübenzuckerfabrikation. Von Dr. C. Scheibler 176
Spiritusfabrikation. Von Dr. Max Märcker 211
Alkoholgährung . 211
Nebengährungen . 239
Milchsäure-, Essigsäure-, Salpetersäuregährung 239
Theorie des Verzuckerungsprocesses 241
Wirkung der Diastase . 241
Malzbereitung . 245
Apparate und Methoden zur Untersuchung von Rohmaterialien und Producten der Brennerei 246
Operationen der Spiritusfabrikation 250
1. Verarbeitung von Kartoffeln 250
2. Spiritusfabrikation aus Getreide. Presshefefabrikation . . . 257
3. Spiritusgewinnung aus Mais 259
4. Spiritusgewinnung aus zuckerhaltigen Materialien 261
5. Spiritusgewinnung aus sonstigen Materialien 263
Fortschritte der einzelnen Processe der Spiritusfabrikation . . . 265
I. Maischung . 265
II. Vorrichtungen zum Kühlen der Maische 266
III. Destillirapparate . 268
IV. Alkoholkühlapparate und sonstige Apparate 271
Ueber Alkoholpräparate. Von Dr. A. Bannow 274
Die Bereitung des Weines. Von Prof. Dr. J. Nessler 282
Einleitung . 282
I. Traubensorten, Düngung der Reben und Reife der Trauben . 284
1. Traubensorten . 284
2. Düngung der Reben 285
3. Reife der Trauben . 286
II. Zerstampfen und Keltern der Trauben 289
1. Faulende Stoffe . 290
2. Die Behandlung der zerstampften Trauben während der Gährung . 291
3. Dauer der Gährung 292
4. Vorhandensein der Kämme 293
III. Gährung des Mostes und jungen Weines 293
IV. Einwirkung der Luft auf den Most und den Wein 295
V. Einwirkung der Wärme auf die Entwickelung des Weines . . 301
VI. Krankheiten der Weine 304
1. Abnahme des Weingeistes und Bildung von Essigsäure im Weine . 304
2. Umschlagen des Weines 309
3. Zäh- oder Langwerden des Weines 310
4. Braunwerden des Weissweines und Verblassen des Rothweines . 313
5. Schwarzwerden des Weines 314
6. Trübsein des Weines und Schönen desselben 315
7. Schwefelwasserstoff im Wein 318

Seite

8. Bitterwerden des Rothweines 321
VII. Haltbarmachen der Weine durch Hitze (Pasteurisiren des Weines 321
VIII. Zusätze zum Traubensaft und zum Wein 323
IX. Bereitung von Schaumweinen 329
X. Fruchtweine und Meth 332
Bier. Von Dr. Carl Lintner 334
Die Rohmaterialien 334
Wasser . 342
Malz . 343
Das Keimen oder Mälzen im engeren Sinne 347
Untersuchung der Rohmaterialien 357
Die Gewinnung der Würze 359
Gährung . 370
Eigenschaften der Biere 376
Untersuchung der Würze, des Bieres 378
Literatur . 383
Anhang . 385
Essigsäure. Von Dr. Gustav Krämer 391
Organische Säuren. Von Dr. Rudolf Biedermann und Dr. Oscar Doebner . 403
Fettsäuren . 404
Ameisensäure . 405
Essigsäure . 407
Propionsäure . 407
Buttersäure . 407
Valeriansäure . 409
Pelargonsäure . 409
Oxalsäure . 410
Weinsäure . 418
Citronensäure . 425
Benzoësäure . 428
Anhang: Naphtoësäure 435
Salicylsäure . 437
Anmerkung . 444
Phtalsäure . 446
Gerbsäuren . 450
Die Alkaloïde. Von Dr. O. Hesse 465
Die Cultur der Chinarinden. Von Julius Jobst 487
Die Industrie der Fettkörper und das Glycerin. Von Dr. Karl Kraut 492
Auszeichnungen für Producte der Industrie der Fettkörper auf der Wiener Weltausstellung 1873 515

Dritte Gruppe.

Chemische Industrie.

Im

Verein mit Freunden und Fachgenossen

von

Dr. A. W. Hofmann,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Mit einem Rückblick auf die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends.

DRITTE ABTHEILUNG:

Organische Verbindungen.

Pflanzenfaser.

Von Dr. **Hugo Müller**
in London.

Die gewaltigen Fortschritte, welche sich im Laufe der letzten 25 Jahre auf dem Gebiete der Industrie geltend gemacht haben, konnten nicht verfehlen, auch jenen Zweig zu beeinflussen, welcher sich mit der Verwerthung der Pflanzenfaser befasst.

Es hat sich in dieser Richtung die Entwickelung nicht auf die mechanische Verarbeitung allein beschränkt, sondern es sind in namhafter Weise auch chemische Mittel und Processe dienstbar gemacht worden. Die Industrie der Pflanzenfaser beansprucht daher einen nicht mehr unbedeutenden Platz in der technischen Chemie.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, erscheint es wünschenswerth, hier eine Zusammenstellung der technisch-chemischen Thatsachen zu geben, welche sich auf diesem Felde im Laufe der letzten Jahre angesammelt haben.

Bei dem ausserordentlichen Umfang, welchen die Industrie der Pflanzenfaser neuerdings gewonnen hat, muss selbstverständlich von einer nach allen Richtungen hin erschöpfenden Behandlung des Gegenstandes Abstand genommen werden und soll desshalb nur dasjenige Berücksichtigung finden, was zunächst dazu dienen kann, einen Ueberblick zu geben über die Natur der der Technik im Augenblick zu Gebote stehenden Materialien sowie über die chemischen Methoden, welche in der Abscheidung und Vorbereitung der Faser hauptsächlich zur Anwendung kommen.

Durch den sich immer mehr entwickelnden Handelsverkehr wird jetzt eine Anzahl ausländischer Pflanzenfasern der europäischen Industrie zugänglich gemacht, deren Verwerthung früher nur auf ihre Heimath beschränkt war und indem sich diese neuen Rohmaterialien immer mehr Eingang verschaffen, wird eine genauere Bekanntschaft mit denselben von zunehmender Bedeutung.

In den meisten Fällen beschränkt sich bis jetzt unsere Kenntniss in dieser Richtung auf die Abstammung und Zubereitung und auf die durch mikroskopische Untersuchungen erzielten Resultate; dass ein eingehenderes Studium besonders auch in chemischer Beziehung wünschenswerth ist, tritt immer mehr an den Tag, seitdem man die Erfahrung gemacht hat, dass diese Pflanzenfasern in ihren chemischen Eigenschaften nicht unwesentlich von einander abweichen und daher ihre Verarbeitung verschiedenartige Behandlungsweisen erfordern, sowie, dass viele dieser ausländischen Rohfasern durch rationelle Cultur der Pflanzen und besonders durch Verbesserung in der Zubereitung einen viel höheren Werth erreichen können.

Die Anzahl der Pflanzen, welche nutzbare Fasern liefern können, ist eine aussserordentlich grosse und ist es ganz besonders die tropische Pflanzenwelt, welche einen unerschöpflichen Reichthum birgt, der aber bis jetzt nur zum geringeren Theil ausgenutzt werden kann.

So wurde durch die Berichte von Roxburgh, Royle, Watson, Wiesner u. A. schon seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit besonders auf die indischen Pflanzenfasern gelenkt und das Interesse, welches die Regierung in Indien für die Erzeugung dieser Producte nimmt, lässt erwarten, dass die Ausfuhr von dort mit der Zeit noch viel bedeutendere Dimensionen annehmen wird, als es selbst jetzt schon der Fall ist.

Von den Hunderten der verschiedenen Pflanzenfasern, welche in Indien und anderen tropischen Ländern schon seit den ältesten Zeiten im Gebrauch sind, wird aber bis jetzt nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl ausgeführt und liegt der Grund hierfür eines Theils in den noch uuzureichenden Verkehrsmitteln und anderen Theils in der mangelhaften Aufbereitung, durch welche das Product entwerthet und daher der Export nicht lohnend genug gemacht wird.

Der immer noch beträchtlichen Transportkosten halber sind es daher nur die werthvolleren Fasern der tropischen Gegenden, welche in der Textilindustrie und Schiffstaufabrikation Verwendung finden, die ihren Weg ins Ausland gefunden haben. Der Papierfabrikation, welche schon seit längerer Zeit an den besseren Rohmaterialien Mangel leidet, sind mit wenigen Ausnahmen diese reichen Quellen von Pflanzenfaser noch unerschlossen geblieben.

Ihrer Nutzanwendung und der damit in Beziehung stehenden Erzeugung nach gruppiren sich die Pflanzenfasern in vier verschiedene Classen, welche durch entsprechende von einander unabhängige Industriezweige repräsentirt werden.

Die erste Classe begreift in sich die Baumwolle und ähnliche Samenhaare, welche nur die Entfernung der Kapselschalen und der Samen erfordern, um als fertiges Rohmaterial aufzutreten.

Die zweite Classe umfasst die Production der fast ausschliesslich in der Seilerei Verwendung findenden starken fadenförmigen Rohfasern,

welche, gewöhnlich durch einfache Handarbeit aus den Blättern oder Blattstielen der Pflanzen abgeschieden, ohne weitere Zubereitung verarbeitet werden.

In die dritte Classe ist die Gewinnung des Flachses, Hanfes und anderer ähnlichen feinen Fasern, welche vorherrschend neben der Baumwolle das Rohmaterial für die Textilindustrie liefert, sowie die verschiedenen Sorten der Baste zu rechnen. Es beruht deren Gewinnung der Hauptsache nach auf dem chemischen Processe des Röstens oder Rottens, welcher durch mechanische Operationen unterstützt wird.

Und endlich die vierte Classe, welche die chemischen Processe in sich begreift, die die Abscheidung der reinen Cellulose aus Stroh, Holz und dergleichen in der Form von Papierfaser zum Zwecke hat.

Wie in so vielen anderen Fällen, so ist auch in der Entwickelung der chemichen Technik der Pflanzenfaser die Empirie der Theorie vorausgeeilt und selbst jetzt noch muss es weiteren eingehenden experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben, eine sichere Basis für die Beurtheilung mehrerer der hier zur Anwendung kommenden chemischen Processe zu schaffen.

Dass dieses bis jetzt nicht in ausreichender Weise geschehen ist, kann aber weder der Chemie noch der Pflanzenphysiologie zum Vorwurf gemacht werden; denn bei genauerer Prüfung des Gegenstandes wird leicht ersichtlich, dass die experimentelle Bearbeitung desselben mit ganz besonderen Schwierigkeiten zu kämpfen hat.

Nur mit Hülfe der in neuerer Zeit zugänglich gewordenen kräftigen mikroskopischen Mittel wurde es möglich, Aufschluss über den höchst complicirten Charakter der histologischen Pflanzenelemente zu erhalten, und da die chemische Untersuchung derselben hauptsächlich auf mikrochemische Methoden angewiesen bleibt, so ist leicht zu begreifen, dass diese Mittel in vielen Fällen, der unbestimmten und wenig markirten Eigenschaften der Untersuchungsobjecte halber, nicht ausreichen, um entscheidende Resultate zu liefern. Immerhin bieten aber die bereits vorliegenden Thatsachen genügendes Material, um wenigstens eine Vorstellung über das Wesen der hierhergehörigen technisch-chemischen Operationen zu gewinnen und es mag daher am Platze sein, die wesentlichsten auf diese Frage Bezug habenden Erfahrungen hier in Erinnerung zu bringen.

In der Abfassung des vorliegenden Berichtes wurden von literarischen Quellen Forbes Royle „The fibrous Plants of India“ London 1855, verschiedene Abhandlungen von Forbes Watson in „Journ. Soc. of Arts“ 1860, p. 448, 1875, p. 522 und besonders Julius Wiesner „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches“, Leipzig 1873 benutzt. In diesem vortrefflichen Werke stellte sich der Verfasser die Aufgabe, eine auf naturwissenschaftliche Grundlagen basirte Zusammenstellung der technisch verwendeten Pflanzenproducte zu geben und es

wird bei der Beschreibung derselben hauptsächlich auf die Resultate der mikroskopischen Untersuchung Rücksicht genommen. Der grosse Werth dieser Behandlung tritt ganz besonders in dem wichtigen Capitel über Pflanzenfasern hervor, indem hier gezeigt wird, dass sich durch eingehendere auf histologischer Grundlage fussende mikroskopische Untersuchungen, wie solche schon seit längerer Zeit von dem Verfasser in dieser Richtung ausgeführt werden, charakteristische Merkmale auffinden lassen, durch welche die einzige Möglichkeit geboten wird, die Pflanzenfasern ihrem Ursprung nach zu erkennen.

Es war ursprünglich die Absicht, bei der nachfolgenden Zusammenstellung der bekannteren Pflanzenfasern die mikroskopische Charakteristik möglichst vollständig anzuführen und hierzu besonders die früher von Wiesner über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlungen zu benutzen. Nach dem leider erst späteren Bekanntwerden mit dem Inhalt des angeführten Werkes entschloss sich der Verfasser des gegenwärtigen Artikels jedoch hiervon abzustehen; da die ausführliche mikroskopische Beschreibung der Pflanzenfasern nun ohnedies leichter zugänglich gemacht ist und überdies der beschränkte Raum, ohne Benutzung von Illustrationen, kaum gestattet haben würde, dieselbe in solcher Ausführlichkeit wiederzugeben wie sie für das eingehendere Studium des Gegenstandes erforderlich ist.

Die vortrefflichen Sammlungen im Royal Botanic Garden zu Kew, im India Museum und Crystal Palace lieferten ausserdem reichliche Gelegenheit, sich mit dem Vorkommen der betreffenden Pflanzenfasern genauer bekannt zu machen und möchte ich auch bei dieser Gelegenheit meinen Dank aussprechen für die Bereitwilligkeit, mit welcher mir von den betreffenden Behörden Untersuchungsmaterial zur Verfügung gestellt wurde. Ganz besonders verpflichtet bin ich Hrn. Prof. Thiselton Dyer in Kew für zahlreiche botanische Mittheilungen und Identificationen, welche in diesem Aufsatze Verwerthung gefunden haben.

Cellulose und Zellengewebe.

Die Substanz, um welche es sich in der Technik der Pflanzenfaser zunächst handelt, ist der Zellstoff oder die Cellulose, welche als das Material der Zellhaut den consistenten organischen Bestandtheil der Pflanzengewebe und so gewissermaassen das organische Skelett oder Gerüste des Pflanzenorganismus bildet.

Es ist aber hier sogleich hervorzuheben, dass nicht das ganze Celluloseskelett einer Pflanze technisch als Faser verwerthbar ist, indem nur in gewissen Gewebepartien die Zellen in Formen auftreten, welche sie für den industriellen Gebrauch qualificiren. Ohne Ausnahme sind es nur die langgestreckten und stark verdickten sogenannten pros-

enchymatischen Zellenaggregate, welche im Bastgewebe, in den Fibrovasalsträngen und im Holzkörper den Hauptbestandtheil ausmachen, welche die Pflanzenfaser der Technik liefert.

Die Membrane der schwammigen Parenchymgewebe und Gefässe sind schon ihrer Form halber in der Technik nicht verwendbar; im Allgemeinen sind sie so dünn und vergänglich, dass sie während der Aufbereitung gewöhnlich verloren gehen.

Es darf gegenwärtig als endgültig bewiesen betrachtet werden, dass die Cellulose im reinen Zustande als eine Substanz von bestimmt ausgesprochener chemischer Individualität aufzufassen ist.

Die besonders von Fremy aufgestellten Modificationen der Cellulose wurden schon von Payen, Cramer u. A.[1]) in Abrede gestellt; durch neuere Untersuchungen von W. Kabsch[2]) ist deren Annahme ganz unzulässig geworden, indem derselbe nachwies, dass diese vermeintlichen Modificationen nur durch einen verschiedenen Aggregationszustand und durch die in der Zellenmembran eingelagerten Substanzen bedingt werden. Diese Ansicht steht auch am besten im Einklang mit den durch die Untersuchungen über die Entstehung der Cellulose erzielten Resultaten, nach welchen dieselbe als ein durch den protoplasmatischen Zellsaft erzeugtes Umwandlungsproduct oder als eine Modification der Stärke zu betrachten ist.

Nach den jetzt herrschenden Ansichten scheint sich die Bildung der sogenannten Kohlehydrate und vornehmlich der Stärke aus der Kohlensäure durch die Thätigkeit des Chlorophylls in den grünen Chlorophyllkörnern unter Mitwirkung des Sonnenlichtes in ziemlich directer Weise zu vollenden; es wird angenommen, dass dasselbe zunächst unter Ausscheidung von Sauerstoff Kohlenoxyd bindet, welches durch Addition von Wasserstoff in Ameisenaldehyd übergeführt werde; unter dem Einfluss der Zellenthätigkeit würden dann mehrere Molecule desselben condensirt und unter gleichzeitigem Austritt von Wasser nach Umständen Zucker, Inulin, Stärke oder Cellulose gebildet.

Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass gleichzeitig mit den Kohlehydraten auch Zwischenproducte wie Pflanzensäuren und Fette gebildet werden, und dass diese ebenfalls unter Umständen durch die Zellenthätigkeit in Kohlehydrate verwandelt werden.

Der im wachsenden Zellengewebe vor sich gehende Process scheint darauf zu beruhen, dass sich die Kohlehydrate, Säuren oder Fette, gleichgültig, ob sie als Reservestoffe vorhanden sind oder während des Wachsthums zugeführt werden, zunächst in Stärke verwandeln, welche dann vom Protoplasma gelöst sich aus diesem als Zellenmembran ausscheidet.

[1]) Fremy, Compt. rend. XLVIII, 202. Payen, Compt. rend. XLVIII, 210. u. 319. Wagn. Jahresber. 1859, 529 bis 540. Cramer, J. pr. Chem. LXXIII, 1. Chem. Centralbl. 1858, 50. [2]) Kabsch, Jahrb. d. wissensch. Botanik III, 1863.

Durch fortgesetzte Ausscheidung von Zellensubstanz und Einlagerung derselben zwischen die Molecule der bereits gebildeten Zellhaut wird dann Wachsthum und Verdickung derselben bedingt. Es verdient dieser Vorgang besondere Beachtung, weil für die richtige Auffassung mehrerer später zu erwähnender Erscheinungen die Thatsache von Wichtigkeit ist, dass die Verdickung der Zellwand nicht durch Anlagerung, wie man dieses früher angenommen, sondern durch Intussusception bewirkt wird.

Indem sich die Cellulose unter allen Umständen in Gegenwart von Wasser ausscheidet, verbleibt sie im lebenden Organismus von Wasser durchdrungen in einem gleichsam hydratischen oder colloidalen, dem der thierischen Membran ähnlichen Zustande, welcher die Durchdringbarkeit für die protoplasmatischen sowie für andere wässerige Flüssigkeiten und so überhaupt die Lebensthätigkeit der Pflanzen bedingt.

Obgleich nun in der ersten Entwickelungsstufe die Pflanzenzelle aus reiner und anscheinend homogener Cellulose besteht, so macht sich schon bald mit der fortschreitenden Entwickelung der Pflanze und der damit in Zusammenhang stehenden Differenzirung der Gewebesysteme in einzelnen Partien zunächst eine Verdickung der Zellenwandungen bemerklich und gleichzeitig damit entwickelt sich in den letzteren eine concentrische Structur oder Schichtung. Diese durch optische Mittel leicht erkennbare Veränderung beruht einfach auf dem schichtenweise verschiedenen Wassergehalt oder der Verdichtung der Cellulose.

Man kann aus dieser Erscheinung mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass die Cellulose in verschiedenen Hydratzuständen auftritt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass mit diesem verschiedenartigen Wassergehalte dieser Verdichtung gewisse subtile Verschiedenheiten im Zusammenhang stehen, welche die an und für sich reine Cellulose von verschiedenem Alter und Ursprung zeigt[1]), und es scheint in dieser Beziehung die Cellulose einige Aehnlichkeit mit den verschiedenen Modificationen der Kieselsäure zu haben.

Incrustirung der Zellenmembran. Während nun im Laufe der weiteren Entwickelung der Pflanze die Zellenmembran gewisser Gewebeelemente ihre ursprüngliche Zusammensetzung beibehält und in dem eben geschilderten Zustande verbleibt, treten in anderen sehr bemerkenswerthe chemische Metamorphosen der Zellensubstanz auf, und die hierdurch bedingten Veränderungen der so afficirten Gewebeelemente sind sowohl für die Pflanzenphysiologie als auch für die Technik höchst bedeutungsvoll.

Die hierher gehörigen Erscheinungen lassen sich unter den allge-

[1]) Verschiedener Grad von Löslichkeit in Alkalien und mehr oder weniger leichte Umwandlung in Glucose durch Kochen mit Salzsäure u. dergl.

meinen Ausdruck: „Incrustirung der Zellwand" zusammenfassen und man unterscheidet zweckmässig die Cuticularisirung oder Verkorkung, die Verholzung und die Entstehung der Intercellularsubstanz.

Nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen steht diese Zellstoffmetamorphose stets in directem Zusammenhang mit der allmäligen Abnahme der protoplasmatischen Thätigkeit der betreffenden Gewebeelemente; sie erstreckt sich gewöhnlich nicht auf die ganze Masse der Zellhaut, sondern vollzieht sich schichtenweise in der verdickten Membran. Es wird dadurch die so veränderte Zellhaut in concentrische Schichten getheilt, welche unter einander chemisch und physikalisch verschieden sind. In den so cuticularisirten und verholzten Zellen bildet daher die Cellulose immer noch gleichsam die Grundmasse, in welcher die Kork- und Holzsubstanz eingelagert sind und es hat nach den über diesen Gegenstand gemachten Untersuchungen den Anschein, als ob diese metamorphosirenden Substanzen directe Umwandlungsproducte der Cellulose selbst seien.

Korkbildung. Durch diese chemische Differenzirung der Zellenmembran erleiden die die Aussenfläche der Pflanzen begrenzenden und derselben naheliegenden Zellenpartien jene Veränderung, welche als Cuticularisirung oder Verkorkung bezeichnet wird. Durch diesen Vorgang wird die Zellhaut dehnbarer, schwerer durchdringbar für Gase, für Wasser und andere Flüssigkeiten; durch Anhäufung so veränderter Zellen entsteht der Kork. Chemisch unterscheidet sich die cuticularisirende Substanz von der Cellulose durch die leichtere Löslichkeit in Alkalien und leichtere Zerstörbarkeit durch Salpetersäure, Chlor und dergleichen.

Verholzung. Die zweite Art der Incrustirung, die sogenannte Verholzung, ist von der vorhergehenden chemisch wesentlich verschieden; dieselbe bedingt nicht allein die Bildung und das Wachsthum des eigentlichen Holzkörpers, sondern erstreckt sich in nicht seltenen Fällen auch auf einen Theil des Bastgewebes und die Fibrovasalstränge. Durch diesen Process wird die Zelle und folglich das Zellengewebe selbst, hart und unschmiegsam, minder zähe, ohne aber die Fähigkeit der Durchdringbarkeit für wässerige Flüssigkeiten zu verlieren.

Die Substanz, welche diese Veränderung der Zellenmembran verursacht, hat man mit dem Namen Lignin belegt, doch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, dieselbe chemisch zu isoliren und es ist überhaupt dieser Gegenstand noch sehr unvollständig untersucht. Es lässt sich indess mit Bestimmtheit annehmen, dass diese verholzende Substanz ein Gemisch von mehreren Körpern ist, wie schon aus dem Umstand hervorgeht, dass der chemische Charakter derselben in verschiedenen Pflan-

zen und selbst Pflanzentheilen beträchtlich abweicht [1]). Durch die Analyse der gereinigten Holzfaser verschiedener Hölzer, welche im Wesentlichen aus Cellulose, Lignin und Intercellularsubstanz besteht, wurde bis jetzt nur constatirt, dass die incrustirende Substanz mehr Kohlenstoff und entsprechend weniger Sauerstoff als die Cellulose enthält und dass ihre Zusammensetzung ungefähr durch die Formel $C_{19}\,H_{24}\,O_{10}$ ausgedrückt ist. Es wurde ausserdem nachgewiesen, dass das Lignin und die incrustirenden Substanzen bis zu 50 p. C. der gereinigten Holzmasse ausmachen [2]).

Chemisch unterscheidet sich das Lignin von der Cellulose dadurch, dass es gegen die meisten Agentien viel weniger resistent ist und besonders unter dem Einfluss oxydirender Mittel leicht verändert wird. Das in verholztem Zellengewebe enthaltene Lignin wird durch Behandlung mit Chlor und ähnlichen Agentien in Substanzen verwandelt, welche in verdünnten Alkalien, zum Theil auch schon in Wasser und Alkohol löslich sind; auf diesem Verhalten beruhen die Reindarstellung der Cellulose bei der analytischen Bestimmung der letzteren nach Fr. Schulze, und einige technische Methoden der Darstellung von Papierfaser aus Holz. Auch wird das Lignin schon als solches viel leichter als die Cellulose von Alkalien angegriffen und gelöst und hierauf gründet sich die Mehrzahl der später zu erwähnenden Processe für die Gewinnung der Cellulose zum Zwecke der Papierfabrikation.

Durch die Einlagerung der incrustirenden Substanzen in die Cel-

[1]) Die von Gudkow (Zeitschr. f. Chem. 1870, 360) beschriebene furfurolgebende Substanz der Kleie gehört gewiss dieser Classe an und scheint dieselbe einen Theil der incrustirenden Substanzen auszumachen, insofern bei der Behandlung von Coniferenholz und anderen Holzarten, Bambus und dergleichen mit überhitztem Wasser nach G. Williams und Hugo Müller stets Furfurol gebildet wird. Chem. News XXVI, 1872, 231, 247, 293. Fremy u. Terreil, Compt. rend. LXVI, 456. Wagn. Jahresber. 1868. [2]) Fr. Schulze, Lehrb. d. Chem. f. Landwirthe II, 38. J. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. V, Suppltbd. 223 kam durch seine Untersuchungen über das Tannenholz zu dem Schlusse, dass dasselbe im gereinigten Zustande als eine chemische Verbindung anzusehen ist, welche er Glicolignose nennt und für welche er die Formel $C_{30}\,H_{46}\,O_{21}$ aufstellt. Durch Kochen mit Salzsäure (1 Vol. Salzsäure von 1·12 Vol.-Gew. und 2 Vol. Wasser) spaltet sich diese nach folgender Gleichung:

$$C_{30}\,H_{46}\,O_{21} + 2\,H\,O = \underbrace{2\,C_6\,H_{12}\,O_6}_{\text{Traubenzucker}} + \underbrace{C_{18}\,H_{26}\,O_{11}}_{\text{Lignose}}.$$

Lignose liefert durch Schmelzen mit Kaliumhydrat pyrokatechinartige Körper und durch Behandeln mit Salpetersäure Cellulose. Fr. Bente (Ber. chem. Ges. 1875, 476) fand, dass gereinigtes Pappelholz dieselbe Zusammensetzung wie Tannenholz hat und sich wie dieses verhält. Bente fand aber, dass diese Holzarten beim Behandeln mit Salzsäure nicht die für obige von Erdmann aufgestellte Menge Traubenzucker liefern; er erhielt nur 25·01 p. Ct. anstatt 48·51 p. Ct.; dagegen 70·02 anstatt 60 bis 65 Lignose, wie Erdmann angiebt. S. ferner Payen, Compt. rend. LXIV, 1167. Dingl. pol. J. CLXXXV, 308, welcher 21·1 p. Ct. Zucker erhielt.

lulose werden die für letztere charakteristischen Reactionen mehr oder weniger maskirt und veranlasste eben dieses Verhalten die Annahme der verschiedenen Modificationen der Cellulose. Während reine Cellulose in Kupferoxydammoniak nach vorhergehendem Aufschwellen sich endlich vollständig löst, ist die incrustirte Cellulose in diesem Reagens unlöslich. Ebenso wird die Umwandlung der Cellulose in Stärke (oder einen ähnlichen Körper) durch Schwefelsäure durch die Incrustirung mehr oder weniger verhindert oder verdeckt, indem Jodlösung in diesem Falle nur eine braune, gelbe oder grüne Färbung zum Vorschein bringt.

Alle verholzten Zellen werden endlich durch schwefelsaure Anilinlösung mehr oder weniger tiefgelb gefärbt und es ist dieses ein werthvolles Mittel, um schnell in einer Pflanzenfaser die Gegenwart von incrustirenden Substanzen zu erkennen[1]).

Ausser diesen organischen incrustirenden Stoffen finden sich in der Zellhaut stets grössere oder geringere Mengen von mineralischen Substanzen als Einlagerung. Unter diesen ist besonders die Kieselsäure anzuführen, welche in manchen Pflanzengattungen in bedeutenden Quantitäten auftritt und hat man diesem Umstand eine unbegründete Wichtigkeit beigelegt, indem man annahm, dass der chemische Zerfaserungsprocess des Strohs (s. d. A.) lediglich auf der Entfernung der Kieselsäure beruhe.

Intercellularsubstanz. Die dritte Form der chemischen Umsetzung oder Incrustirung der Zellenmembran ist die Bildung der sogenannten Intercellularsubstanz und dieselbe tritt gewöhnlich gleichzeitig mit den eben angeführten Erscheinungen der Cuticularisirung und Verholzung, aber in gewissen Gewebeelementen auch unabhängig von diesen auf.

Wie schon aus der Entstehungsweise des Zellengewebes hervorgeht, bestehen in der ersten Entwickelungsphase die Scheidewände benachbarter Zellen aus einer homogenen Schicht von Cellulose. Mit dem weiteren Wachsthum und der Verdickung derselben tritt dann die bereits erwähnte, durch verschiedenen Wassergehalt bedingte Schichtung auf und erst mit der vollständigen Entwickelung und definitiven Aus-

[1]) Dieses ursprünglich von Schapringer zur Erkennung des Holzschleifstoffs im Papier vorgeschlagene Reagens fand eine wichtige Verwerthung in der Mikroskopie, nachdem Wiesner beobachtet hatte, dass alle incrustirten oder verholzten Zellenmembrane diese Reaction zeigen. Nach Beobachtungen des Verfassers scheint diese gelbe Färbung nur einem gewissen Bestandtheil oder Begleiter der incrustirenden Substanzen zuzukommen, insofern verholzte Membrane, welche mit dem Schulze'schen Reagens oder mit verdünnter Chromsäure behandelt werden, die gelbe Lösung nicht mehr zeigen, schon lange ehe die incrustirenden Substanzen völlig entfernt sind.

bildung des Zellengewebes entsteht durch Absonderung und Umänderung in der Mitte der Zellwand eine Schicht oder Lamelle, welche, mehr und mehr hervortretend, endlich als eine förmliche Zwischenlagerung erscheint. Vermöge ihrer verschiedenartigen Zusammensetzung die Zellen von einander abtrennend, bedingt diese Schicht die Individualisirung der Zellen und in Wirklichkeit die Zertheilbarkeit des Zellengewebes in diesem Sinne, oder mit anderen Worten, die Isolirung der Zellen. Gleichzeitig mit dieser intercellularen Schicht entstehen gewöhnlich an den Stellen, wo drei Zellen zusammenstossen, hohle Räume, welche als die sogenannten Intercellularräume oder Intercellularcanäle sich oft sehr beträchtlich entwickeln und so veranlassen, dass die einzelnen Zellen dann nur noch an der sehr verringerten Berührungsfläche durch die entstandene Intercellularsubstanz zusammengehalten werden.

Je nach der Art des Gewebeelements, oder der Pflanze, oder nach dem Alter zeigt die Substanz, welche diese Zwischenlagerung oder Intercellularschicht bildet, einen sehr verschiedenartigen chemischen Charakter und es tritt in diesem Falle eine noch viel grössere Mannichfaltigkeit als bei der Verholzungssubstanz oder dem Lignin auf. So führt unter gewissen Umständen diese Umsetzung der Zellenmembran zu der Bildung des sogenannten schleimgebenden Gewebes [1], in anderen Fällen zu der Bildung einer Substanz, die als Pectose [2]) angesprochen werden kann, und in noch anderen Fällen nimmt diese Intercellularsubstanz einen viel resistenteren Charakter an und verhält sich dann ähnlich dem Lignin. In der letzteren Form tritt sie besonders im eigentlichen Holzgewebe auf und unterscheidet sich hier von der verholzenden Substanz der Zellhaut nur durch schwerere Löslichkeit in Schwefelsäure und etwas leichtere Löslichkeit in verdünnter Chromsäure (1 Thl. krystallisirte Chromsäure, 4 Thle. Wasser). Von Alkalien, Salpetersäure, Chlor und dergleichen werden in diesem Falle beide Substanzen, wie es scheint, ganz gleich stark angegriffen und zerstört. Behandelt man daher Holzgewebe mit diesen Reagentien in geeigneter Weise, so wird dasselbe in isolirte Zellenskelette zerlegt, welche aus reiner Cellulose bestehen.

Chemische Eigenschaften der Cellulose. Was nun die chemischen Eigenschaften der Cellulose selbst betrifft, so macht sich bei deren Betrachtung vor Allem die grosse Aehnlichkeit mit der Stärke bemerklich, welche offenbar mit der nahen genetischen Beziehung der

[1]) A. Wigand, Jahrb. f, wissensch. Botanik 1861, III, 117. H. v. Mohl, Botan. Ztg. 1857, 33. [2]) A. Vogel, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. III. Kabsch, Jahrb. f. wissensch. Botanik III, 367, 1863. Wiesner, Jahresber. f. Agricultur-Chemie 1867. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Wien, Bd. L.

beiden in engem Zusammenhang steht. Die Cellulose verhält sich in der That wie Stärke in einem verdichteten Zustande und abgesehen von den damit zusammenhängenden physikalischen Eigenthümlichkeiten und der grösseren Resistenz, welche die Cellulose zeigt, verhalten sich beide Substanzen chemischen Agentien gegenüber vollständig gleichartig. Die äusseren resistenteren Schichten der Stärkekörner selbst, die sogenannte Farinose, ist von der eigentlichen Cellulose chemisch kaum zu unterscheiden [1]). Der Hauptbestandtheil der Stärke, die Granulose, ist der Cellulose gegenüber besonders durch die Kleisterbildung, die Jodreaction und die Leichtigkeit der Ueberführung in Dextrin und Glucose mittelst Diastase oder in der Wärme charakterisirt. Mit Ausnahme der Kleisterbildung lassen sich aber auch durch Anwendung kräftigerer chemischer Mittel dieselben Reactionen mit der Cellulose hervorrufen und scheinen dieselben auf einer vorübergehenden Rückbildung der Cellulose in unorganisirte Stärke oder Granulose zu beruhen. Die umgekehrte Reaction, d. h. die Ueberführung der Stärke in Cellulose auf künstlichem Wege, ist dagegen bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

Im Vergleich mit den übrigen Pflanzenbestandtheilen ist die Cellulose durch einen gewissen Grad von Indifferenz charakterisirt, welche sie chemischen Agentien gegenüber zeigt, und es beruht hierauf ihre Abscheidung aus den complex zusammengesetzten Pflanzengeweben durch Anwendung von Mitteln, welche die Nebenbestandtheile derselben zerstören. Doch ist diese Widerstandsfähigkeit keineswegs so unbegrenzt und es sind daher die Umstände, unter welchen die Cellulose Umwandlungen oder Zersetzungen erleidet, für die Technik von gewissem Interesse. In der That verdienen dieselben viel mehr Beachtung, als man ihnen im Allgemeinen angedeihen lässt, und es wird bei den gebräuchlichen Behandlungsweisen der Pflanzenfaser noch all zu sehr auf die vermeintliche Unzerstörbarkeit der Cellulose gesündigt. Es ist vom technischen Standpunkte aus besonders im Auge zu behalten, dass bei der Anwendung oder Verwerthung der Cellulose nicht sowohl die Substanz selbst als vielmehr die Form derselben in Betracht kommt und dass man daher vor Allem darnach zu trachten hat, dass die physikalischen Eigenschaften der Zellenmembran als solche im Laufe der Aufbereitungsprocesse nicht beeinträchtigt werden.

Als technisch-chemisch wichtig mögen zunächst folgende Eigenschaften der Cellulose Erwähnung finden.

Während die Cellulose in der Kälte mit mässig concentrirten Säuren oder Alkalien in Berührung gebracht, nicht merklich angegriffen wird, findet bei erhöhter Temperatur bald wahrnehmbare Einwirkung

[1]) Musculus (Ann. chim. phys. [5] II, 385) stellt neuerdings die von Naegeli angenommene Identität der Farinose mit Cellulose in Abrede.

statt[1]). Sind diese Reagentien sehr concentrirt, so schwillt die Zellenmembran schon in der Kälte beträchtlich an und wird dann allmälig gelöst. Es scheint, dass die so entstandenen Flüssigkeiten während kurzer Zeit die Cellulose als solche gelöst enthalten, aber sehr bald geht die Umwandlung weiter und es bildet sich, wie schon oben erwähnt, ein wie Stärke mit Jod sich blau färbender Körper (Granulose), dann Dextrin und endlich Glucose.

Auch verdünnte Alkalien und noch viel leichter verdünnte Mineralsäuren bewirken bei anhaltendem Kochen Umsetzung, nur sind dann die Uebergänge nicht so leicht zu unterscheiden. In diesem Falle sind aber die physikalischen Eigenschaften der Membran schon lange vor der endlich stattfindenden Lösung sehr verändert und die scheinbar noch unveränderte Faser hat ihre Elasticität und Festigkeit mehr oder weniger verloren.

Um diese zerstörende Veränderung der Cellulosemembran hervorzubringen, sind schon die geringsten Spuren von Mineralsäuren hinreichend, und es macht sich dieselbe oft in empfindlicher Weise bemerkbar, wenn z. B. Gewebe oder Papierstoff, nachdem sie mit Säuren behandelt in unvollständig ausgewaschenem Zustande getrocknet werden. Erhitzt man Cellulose mit caustischem Kali auf 160° C., so bildet sich eine Masse, deren wässerige Lösung beim Neutralisiren mit einer Säure einen Niederschlag bildet, welcher die Zusammensetzung und allgemeinen Eigenschaften der Cellulose hat; aber sowohl in der Kälte als in der Wärme in Alkalien löslich ist. Dieser Körper ist demnach als eine Modification der Cellulose anzusehen.

Selbst der lange fortgesetzten Einwirkung des kochenden Wassers vermag die Cellulose nicht absolut zu widerstehen. Die hierdurch veranlasste Veränderung ist zwar unter diesen Umständen eine nur sehr geringe, aber unter erhöhtem Drucke wird dieselbe merklich gesteigert[2]).

Es ist bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass die meisten rohen Pflanzenfasern einen gewissen Antheil von Cellulose enthalten, welcher in den angeführten Reagentien viel leichter löslich ist, und es dürfte dieses Verhalten demnach auf das Vorhandensein einer verschiedenen Modification der Cellulose schliessen lassen.

Von eigentlichen Lösungsmitteln der Cellulose kennt die Chemie bis jetzt nur das Kupferoxydammoniak, welches nach vorhergehender Aufschwellung die reine Cellulose vollständig und, wie es scheint, unverändert löst, indem aus der Lösung durch verdünnte Säuren die

[1]) J. Pelouze, Compt. rend. XLVIII, p. 327. Wagn. Jahrb. 1859, 401.

[2]) Hoppe-Seyler, Ber. chem. Ges. 1871, 15, erhielt beim Erhitzen von schwedischem Filtrirpapier mit Wasser auf 200° während 4 bis 6 Stunden Oxyphensäure (Pyrocatechin). Mulder (Jahresber. 1863, 567) beobachtete, dass sich beim Erhitzen von schwedischem Filtrirpapier auf 200° eine kleine Menge Zucker bildet.

Cellulose wieder chemisch unverändert abgeschieden werden kann. Theoretisch interessant ist die im Pflanzenorganismus unter gewissen Umständen vorkommende, ihrem Wesen nach aber noch nicht erklärte Lösung der Cellulose, wenn sie, als Reservestoff dienend, von dem protoplasmatischen Zellstoff gelöst wird, um entweder zum Aufbau junger Gewebe verbraucht oder in Stärke oder Glucose verwandelt zu werden. Der für die Ausbildung der Gewebeelemente so wichtige Vorgang der Zellfusion beruht auf derselben Erscheinung.

Tiefer eingreifende Zersetzungen erleidet die Cellulose besonders unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln und hier ist vor Allem an die in der Technik wohl bekannte, durch zu weit gehende Wirkung des Chlorkalks oder des Chlors während der Bleichung verursachte Zerstörung der Pflanzenfaser zu erinnern. Ganz ähnlich wirken das Wasserstoffüberoxyd und das Ozon in Gegenwart von Wasser, und, wenn auch in viel geringerem Grade, einige Metalloxydhydrate, wie das Eisenoxyd- und Manganoxydhydrat, welche in diesem Falle als Ueberträger von Sauerstoff wirken. Die zerstörende Wirkung der Rostflecken auf Geweben und die der mit Manganoxyden erzeugten Bisterfarben auf Kattun ist wohl bekannt.

Der Vermoderungsprocess und die Veränderung, welche die aus reiner Cellulose bestehenden Gewebe oder das Papier bei langem Aufbewahren zeigen, scheinen ebenfalls auf einer langsamen Oxydation zu beruhen. Die durch diese langsamen Oxydationsprocesse afficirte Zellenmembran, obgleich im äusseren Ansehen und in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht merklich verändert, hat, wenn der Process weit genug fortgeschritten, alle Zähigkeit verloren und ist in eine leicht zerreibliche Substanz verwandelt.

Dass die Cellulose in Gegenwart faulender Stoffe zersetzt und im fein vertheilten Zustande im thierischen Organismus verdaut wird, sind ebenfalls wohlbekannte Thatsachen.

Es wird ganz allgemein angenommen, dass bei den oben angeführten Oxydationserscheinungen die Cellulose einfach zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, indessen haben neuere Versuche des Verfassers dargethan, dass sich beispielsweise bei der Einwirkung einer selbst concentrirten Chlorkalklösung auf reine Cellulose neben wenig Kohlensäure ein syrupartiges Gemenge von zum Theil sauren, in Wasser löslichen Körpern bildet, über welches bei einer anderen Gelegenheit berichtet werden wird.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose entstehen je nach der Concentration und Zeitdauer verschiedene Producte.

In concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure ist die reine Cellulose vollständig löslich und es bildet sich zunächst eine der Stärke (Granulose) ähnliche Substanz, das Amyloid. Dieser Körper quillt in Wasser sehr beträchtlich auf, ohne sich zu lösen, und wird

durch Jodlösung blau gefärbt. Bei fortgesetzter Einwirkung entsteht eine lösliche Modification der Cellulose neben dem sogenannten Holzdextrin, welches schwächer als das eigentliche Dextrin nach rechts polarisirt, und eine noch wenig untersuchte gepaarte Säure, die Holzschwefelsäure. Nach längerem Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung der Cellulose in Schwefelsäure entsteht endlich Glucose.

Wird Cellulose in Form von ungeleimtem Papier einige Secunden in mit ihrem eigenen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure eingetaucht und dann schnell in Wasser gewaschen, so entsteht durch oberflächliches Verschmelzen der Zellwandungen der Fasern das sogenannte vegetabilische Pergament oder Pergamentpapier, welches in seinem Aussehen und Verhalten zu Wasser sowie in anderen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit der thierischen Membran zeigt. Diese Substanz wird schon seit längerer Zeit in grossem Maassstabe fabricirt und sind deren Eigenschaften hinlänglich bekannt.

Concentrirte Chlorzinklösung zeigt ein ganz ähnliches Verhalten zur Cellulose und es lässt sich auch mit diesem Reagens Pergamentpapier darstellen.

Concentrirte Lösung von basisch essigsaurem Blei scheint ebenfalls eine ähnliche, obgleich weniger hervortretende Wirkung auf Cellulose auszuüben.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cellulose in der Wärme entsteht die Triacetylcellulose, $(C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$, eine Substanz, die ihren Eigenschaften nach als der essigsaure Aether der Cellulose angesehen werden kann. Ebenso lassen sich die bekannte Schiessbaumwolle und Collodionwolle, welche durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Baumwolle entstehen und der Zusammensetzung nach Trinitro- und (wahrscheinlich) Mononitrocellulose[1]) sind, als die entsprechenden Salpetersäureäther auffassen.

Was die gewöhnlich als Producte der trockenen Destillation der Cellulose angeführte grosse Reihe von Substanzen anlangt, so bezieht sich das von ihnen Gemeldete meistentheils auf die Destillationsproducte des Holzes; da dieses aber weit entfernt ist, reine Cellulose zu sein, so sind diese Resultate für letztere nicht ganz maassgebend. Dass aber aus reiner Cellulose unter diesen Umständen neben Kohle, Wasser und Kohlensäure hauptsächlich Sumpfgas, Methylalkohol, Essigsäure und Pyrocatechin entstehen, ist mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Abgesehen von den erwähnten ätherartigen Verbindungen, den isomeren Kohlehydraten und den durch tiefer gehende zerstörende Reactionen entstehenden Körpern kennt man bis jetzt keine Derivate, welche auf künstlichem Wege aus der Cellulose erzeugt werden können. In-

[1]) Vielleicht ist die Collodiumwolle nicht ein Derivat der Cellulose selbst, sondern entspricht der oben erwähnten Modification derselben, dem Amyloid.

dessen geht aus gewissen Erscheinungen in der inneren Oekonomie der Pflanze hervor, dass aus der Cellulose unter dem Einflusse des Vegetationsprocesses eine ansehnliche Menge von Zersetzungsproducten entstehen, und man hat besonders in neuerer Zeit eine Reihe längst bekannter Substanzen als solche Umsetzungsproducte erkannt und für viele andere die Entstehung aus Cellulose als wahrscheinlich hingestellt.

Es gehören hierher die schon erwähnten incrustirenden Substanzen, schleimgebende Gewebe, Traganth, Bassorin, Arabin, Pectose, Fett, Wachs, Harze u. a.[1]). Abgesehen von dem theoretischen Interesse verdienen diese Umsetzungen der Cellulose besondere Beachtung, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass ähnliche Producte im Laufe der technischen Aufbereitungsprocesse der Pflanzenfaser sich bilden und für die experimentelle Erforschung derselben Wichtigkeit erlangen können.

Das textile Pflanzengewebe. Es wurde bereits erwähnt, dass nur die langzellige und verdickte Faser als solche technische Verwendung findet und zwar entweder in der Form der noch zusammenhängenden Zellenaggregate oder als gänzlich isolirte Zellen, und man kann demnach erstere als Pflanzenfaser im weiteren Sinne von der Pflanzenfaser im engeren Sinne oder primitiven Faserzelle unterscheiden.

In der Seilerei und der Herstellung gröberer Gewebe werden meistens die rohen Faserbündel direct verarbeitet, in der Textilindustrie ist dagegen schon eine weitergehende Zertheilung erforderlich, um den Process des Spinnens zu feinen Fäden möglich zu machen. Es kommen in diesem Falle entweder vollständig isolirte Zellen, wie bei der Baumwolle und cottonisirten Böhmeriafasern oder die noch theilweise aneinander haftenden Zellen, wie bei Flachs, Hanf, Jute und dergleichen zur Anwendung. Bei der Papierfabrikation ist endlich die möglichst vollständige Isolirung der Zellen ein Haupterforderniss für alle besseren Qualitäten von Papier und reicht die Zertheilung bis zu diesem Grade dann auch für alle Zwecke vollständig aus, da selbst die dicksten Zellen dünn genug sind. Dass im Laufe der Zubereitung des Papierstoffs im Holländer die Zellen nicht allein in der Länge reducirt, sondern sehr häufig auch theilweise zerquetscht und der Breite nach zertheilt werden, ist eine Zufälligkeit, aber kein Erforderniss.

Das rohe Zellengewebe, wie es zur Erzeugung der feinen Fasern verwendet wird, enthält stets eine beträchtliche Menge fremder Bestandtheile und es ist die Aufgabe des Aufbereitungsprocesses, dieselben unbeschadet der Faser selbst zu entfernen.

Diese Nebenbestandtheile sind zum Theil in Wasser löslich, wie

[1]) A. Wigand, Jahrb. f. wissensch. Botanik III, 171.

Gummi, Zucker, organische Säuren etc., zum Theil in Wasser unlöslich und zwar tritt von diesen ein geringer Theil als Reste des Zelleninhalts auf, während der grössere Theil in Form von Intercellular- und Holzsubstanz oder aus dieser hervorgegangenen Farbstoffen, Harzen und dergleichen in der Zellenmembran eingelagert vorkommt. Neben diesen Substanzen enthalten fast alle rohen Pflanzenfasern mehr oder weniger von den dünnwandigen, parenchymen Gewebeelementen, welche, obgleich aus Cellulose bestehend, in diesem Falle als Nebenbestandtheil angesehen und gleichzeitig mit den anderen unlöslichen Substanzen durch Anwendung chemischer und mechanischer Processe entfernt werden.

Mit Ausnahme der Baumwolle werden fast alle in der Textilindustrie verwendeten Pflanzenfasern aus der Bastschicht dicotyler Pflanzenstengel erzeugt; dieselben werden zu diesem Zwecke vor der Samenreife abgeschnitten, da erfahrungsmässig während der Periode der Fruchtreife in den Zellen des Bastgewebes eine Veränderung eintritt, welche gleichbedeutend mit Verholzung ist, wodurch die Festigkeit der Faser sehr wesentlich beeinträchtigt wird. Nur bei Jute und einigen anderen ähnlichen indischen Fasern scheint dieser Verholzungsprocess auch schon früher einzutreten; bis jetzt wird wenigstens keine Jute producirt, die nicht mehr oder weniger verholzt ist. Alle übrigen textilen Bastfasern sind aber gewöhnlich ganz frei oder zeigen nur geringe Spuren von angehender Verholzung.

Bei der Zubereitung dieser Classe von Pflanzenmaterialien handelt es sich daher um die Abscheidung der Bastschicht und hauptsächlich um die Entfernung der Intercellularsubstanz und fast ohne Ausnahme geschieht dieses durch den wohlbekannten Wasserröstprocess.

Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, dass dieser Process bei verschiedenen Materialien sehr verschiedenartig wirkt und es scheint dieser Umstand mit der Natur der Intercellularsubstanz zusammenzuhängen. Bei Flachs, Hanf und ähnlichen Bastfasern erstreckt sich die Wirkung nicht bis zur völligen Isolirung der Zellen und es werden dieselben durch einen Rest der Intercellularsubstanz oder ein Umwandlungsproduct derselben (Pectinsäure) noch lose zusammengehalten. Erst wenn die Faser versponnen oder verwebt vollständig gebleicht wird, werden diese letzten Antheile der fremden Bestandtheile entfernt. Bei der Jute werden die feinen Bastfaserbündel in noch reinerem Zustand durch den schon in wenigen Tagen verlaufenden Röstprocess abgeschieden, aber auch hier wird der eigentliche Zusammenhang der Zellen auf diese Weise nicht aufgehoben; dieser Umstand ist von grosser Wichtigkeit für die Verwendung derselben, denn die isolirten Jutebastzellen sind so kurz, dass sie als solche für textile Zwecke kaum benutzt werden könnten. Dagegen lässt sich bei der Böhmeria- und einigen Asclepiadeenfasern, welche alle durch ihre ausserordentliche Festigkeit

ausgezeichnet sind, der Röstprocess überhaupt nicht anwenden und zwar, wie es scheint, weil die Intercellularsubstanz hierdurch allzu leicht und vollkommen entfernt wird, so dass dadurch das Zellengewebe vollständig zerfällt und die weitere Reinigung von den anderen resistenteren Nebenbestandtheilen nicht praktisch ausführbar wird.

Im Gegensatz zu diesen lassen sich wiederum andere Bastgewebe, wie z. B. der Lindenbast, selbst durch lange fortgesetzte Röstung, ja sogar durch Behandlung mit kaustischen Laugen nicht vollkommen zerfasern, d. h. in isolirte Zellen zerlegen, und aus diesem Grunde ist diese Art von Fasern in der Textilindustrie nicht verwerthbar.

Diejenigen Pflanzengewebe, deren Zellenmembrane in einem ausgebildeten verholzten Zustande auftreten, wie dieses bei der Stroh- und Holzsubstanz der Fall ist, setzen der Abscheidung der reinen Cellulose, wie sie als Papierfaser zur Anwendung kommt, ungleich grössere Schwierigkeiten entgegen und es sind zu diesem Zwecke die Mittel und Wege, deren man sich zur Aufbereitung der Bastfasern für die Textilindustrie bedient, nicht praktisch anwendbar. (Siehe Einleitung zu den Materialien für die Papierindustrie S. 76).

Das Wesen des Bleichprocesses. Wie schon angedeutet, wird durch die Einlagerung der incrustirenden Substanzen in der Zellwand besonders auch eine physikalische Veränderung herbeigeführt, welche in allen Fällen, in denen es sich in der Verwendung der Faser um Schmiegsamkeit und Festigkeit handelt, diese werthvollen Eigenschaften sehr beeinträchtigt und schon aus diesem Grunde müssen diese Substanzen entfernt werden. Aber zu diesem Umstand gesellt sich noch ein anderer, welcher erheischt, dass diese Entfernung eine möglichst vollständige sei, wie aus dem Nachstehenden ersichtlich wird. Obgleich in ihrer Verbindung mit Cellulose diese incrustirenden Substanzen keine hervortretende Färbung zeigen, besitzen dieselben doch eine grosse Neigung unter den verschiedenartigsten Einflüssen dunkel gefärbte Umwandlungsproducte zu bilden. Dieses macht sich besonders bemerklich bei allen Processen, die darauf hinausgehen, entweder durch Entfernung der Intercellularsubstanz die Faser aufzulockern oder durch gleichzeitige Lösung der verholzenden Substanz dieselbe schmiegsamer zu machen. Gleichgültig nun ob durch diese Processe die bezweckte Entfernung eine mehr oder weniger vollständige ist, immer bleiben Antheile der entstandenen dunkelgefärbten Zersetzungsproducte in der Membran eingeschlossen und wird die Faser hierdurch grau, gelbbraun oder selbst dunkel braun gefärbt. Die Entfernung dieser letzten Reste lässt sich nur durch einen Bleichprocess ausführen, welcher darauf hinausgeht, diese färbenden Substanzen weiter zu oxydiren und sie dadurch in Wasser oder verdünnten Alkalien löslich zu machen. Bei den textilen Fasern wendet

man hierzu vorherrschend die Rasenbleiche, bei den Papierstoffen die Chlorbleiche an. Ist die Wirkung der in Anwendung gebrachten Oxydationsmittel eine erschöpfende, so bilden sich neben Kohlensäure farblose, lösliche, bei beschränkter aber besonders solche Producte, welche in Gegenwart von selbst schwachen Alkalien eine intensiv braune Farbe annehmen. Bleibt daher bei dem Bleichen der Faser selbst nur eine geringe Menge der nicht vollständig oxydirten incrustirenden Substanzen in der Zellenmembran eingeschlossen, so veranlasst diese nach einiger Zeit und besonders beim nachfolgenden Waschen mit Wasser, welches, wie es häufig der Fall ist, kohlensauren Kalk enthält, das sogenannte Rückgehen der Bleiche, eine besonders in der Papierfabrikation wohlbekannte lästige Erscheinung.

Bei der Rasenbleiche werden durch den Sauerstoff der Luft unter Mitwirkung des Sonnenlichtes und der Feuchtigkeit die Intercellularsubstanz und andere noch in der Faser enthaltene gefärbte Substanzen allmälig oxydirt und dann durch die darauf folgende Behandlung mit alkalischer Lauge (dem sogenannten Bäuchen) in Lösung gebracht und entfernt. Nur durch oftmalige Wiederholung dieser aufeinander folgenden Operationen wird endlich die Faser farblos.

Da die incrustirenden Stoffe in der Substanz der Zellhaut eingeschlossen sind, müssen die Bleichmittel, um zu diesen zu gelangen, in die Substanz derselben eindringen, also durch Endosmose wirken und da die Cellulose selbst diesen Agentien gegenüber durchaus nicht unempfindlich ist, so ist leicht zu verstehen, welche Gefahr für den Bestand der Faser während dieser Operation erwachsen kann.

Um also bei dem Bleichen mit den energischeren Mitteln, wie Chlorkalklösung, in möglichst rationeller Weise zu verfahren, ist es angezeigt, diese Operation möglichst langsam auszuführen oder mit anderen Worten nur verdünntes Bleichmittel in Anwendung zu bringen und in dem Grade, in welchem dieses erschöpft wird, die Wirkung durch Zusatz neuer entsprechender Quantitäten zu unterhalten. Ohne aber das Bleichen auf diese Weise bis zum Verschwinden aller Farbe zu treiben, unterbricht man dieselbe und behandelt nun das Bleichgut am besten in der Wärme mit sehr verdünnter Natronlauge, um den grössten Theil des aus der incrustirenden Substanz entstandenen gefärbten Zwischenproductes in Lösung zu bringen und so zu entfernen. In den meisten Fällen genügt dann eine schwache Nachbleiche, um den Process zu vollenden, während in anderen Fällen durch Wiederholung der aufeinanderfolgenden Behandlung der Endzweck erreicht wird.

Diese intermittirende Bleichmethode gestattet eines Theils der electiven Wirkung des Bleichmittels mehr Spielraum und anderen Theils wird eine sehr beträchtliche Ersparniss desselben erzielt; was jedoch die Hauptsache ist, die Festigkeit der Faser wird durch dieses Verfahren möglichst wenig beeinträchtigt. Es ist diese Art des Blei-

chens etwas umständlicher und zeitraubender, als das gewöhnlich gebräuchliche und daher wohl nur dann anwendbar, wenn es sich um grösstmögliche Erhaltung der werthvollen Eigenschaften der Faser handelt.

Da in der Regel bei den stark verholzten Pflanzenfasern auch zugleich die Intercellularsubstanz stärker entwickelt ist, so können in den meisten Fällen solche Fasern (wie z. B. Jute) nicht vollständig gebleicht werden, ohne dass dadurch gleichzeitig das vollständige Zerfallen des Zellengewebes veranlasst wird.

Ganz ähnlich wie mit dem Bleichen verhält es sich mit der Anwendung alkalischer Laugen zum Zwecke der Entfernung des Lignins und der Intercellularsubstanz aus dem Holzgewebe, wie dieses bei der Darstellung von Papierstoff aus Holz und Stroh und dergleichen geschieht. Auch in diesem Falle sind die zu beseitigenden Substanzen nicht direct löslich, sondern werden erst durch die verlängerte Einwirkung der Alkalien in der Wärme in lösliche Körper umgewandelt. In der Praxis wird diese Operation gewöhnlich viel zu rasch ausgeführt und um dieses möglich zu machen werden sehr concentrirte kaustische Laugen unter Erhöhung von Temperatur und Druck in Anwendung gebracht. Als nothwendige Folge davon wird ein beträchtlicher Theil der Zellenmembran selbst mit aufgelöst und dadurch erheblicher Verlust verursacht.

Es ist hervorzuheben, dass die durch Alkalien und andere Mittel von den incrustirenden Substanzen befreite Zellenmembran sehr häufig eine erhöhte Quellungsfähigkeit zeigt und je nach dem Grade der Einwirkung kann sich dieselbe sehr wesentlich steigern. Es hängt diese Erscheinung offenbar mit einer angehenden Lösung zusammen und erinnert an die schon erwähnte Veränderung, welche die Cellulose unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure, concentrirter Alkalien, Chlorzink und Kupferoxydammoniak erleidet. Unter gewissen Umständen tritt eine ähnliche Veränderung im Pflanzenorganismus auf und kann hier als die erste Stufe des Degenerationsprocesses der Cellulose angesehen werden, wie er sich besonders beim Reifen der Früchte und der allmäligen Umwandlung in Pectose in den Rübenwurzeln bemerklich macht. Für die Technik und besonders in der Papierfabrikation ist diese gesteigerte Quellungsfähigkeit sehr unvortheilhaft, weil die so afficirten Zellenmembrane beim scharfen Eintrocknen sich dicht aneinander legen, als seien sie zusammengeklebt, wodurch die Beweglichkeit der Fasern gehemmt wird, was eine sehr nachtheilige Sprödigkeit der daraus gefertigten Papiere zur Folge hat. Dieser Zustand verräth sich bei der feuchten Faser durch eine eigenthümliche, schleimige Beschaffenheit, welche in der Technik zu dem irrigen Glauben Veranlassung gegeben hat, dass diese Erscheinung durch einen besonderen Klebstoff veranlasst werde. Ganz ähnliche

Erscheinungen zeigen sich beim Eintrocknen vieler hydratischer organischer Substanzen, so z. B. bei der thierischen Membran.

Festigkeit der Pflanzenfasern. Ueber den eigentlichen Grund der grossen Verschiedenheit in der absoluten Festigkeit der Pflanzenfasern von verschiedenem Ursprung liegen noch keine zuverlässige Versuche vor und ist die Beantwortung dieser Frage überhaupt mit grosser Schwierigkeit verknüpft[1]).

Der Durchmesser der Zellen und vor Allem die Dicke der Zellwand, welche in verschiedenen Arten von Pflanzenfasern charakteristische Dimensionen zeigen, bedingen in vielen Fällen ohne Zweifel die Festigkeit, allein unabhängig von diesen sind sehr häufig bedeutende Unterschiede, sogar an derselben Art von Fasern bemerkbar, welche dann entweder durch einen verschiedenen Grad der Dichte der Cellulose, oder der Incrustirung oder endlich durch die während des Aufbereitungsprocesses verursachte Veränderung der Faser selbst herbeigeführt werden. Der Umstand, dass ein aus reinen isolirten Flachszellen bestehender Strang eine ungleich grössere Festigkeit als ein gleich schwerer aus Baumwollenfaser hergestellter zeigt, scheint anzudeuten, dass die moleculare Cohäsion der Zellenmembran in diesem Falle den Unterschied bedingt.

Es wurde schon darauf aufmerksam gemacht, dass die Zellenmembran in der lebenden Pflanze stets in einem *quasi* hydratischen Zustande auftritt, und ebenso enthält die abgeschiedene und gereinigte Faser, wie sie in der Technik verwendet wird, eine variable Quantität Wasser. Es scheint, dass die Gegenwart desselben ebenfalls von sehr wesentlichem Einfluss auf die Festigkeit ist. Durch Austrocknen der Faser bei erhöhter Temperatur wird die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, beeinträchtigt und dadurch die Festigkeit derselben vermindert[2]).

[1]) Es fehlt nicht an zahlreichen Angaben über Festigkeitsbestimmungen von Pflanzenfasern; solche finden sich besonders in F. Royle's Werke, *The Fibrous plants of India*, allein diese Angaben beziehen sich meistens auf Versuche, welche mit den betreffenden Fasern in der Form von Seilen und von Schiffstakel angestellt wurden und es lässt sich aus denselben kein sicherer Schluss auf die vergleichbaren Werthe der verschiedenen Pflanzenfasern ziehen, da die Resultate, abgesehen von anderen störenden Umständen, offenbar zu sehr von der Aufbereitungsmethode der untersuchten Fasern abhängen, was bei den bis jetzt ausgeführten Versuchen fast unberücksichtigt blieb.

Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt werden, dass das besonders beim Schiffstauwerk übliche Theeren keineswegs die Faser fester macht, sondern das Gegentheil bewirkt, und es wird diese Behandlung nur vorgenommen, um das Einsaugen des Wassers möglichst zu vermindern.

Anders verhält es sich dagegen mit dem allgemein verbreiteten Verfahren des Gerbens mit tanninhaltigen Substanzen, wodurch Fischernetze, Segel und dergleichen erfahrungsmässig fester und dauerhafter gemacht werden.

[2]) Alle Rohfasern enthalten eine wenn auch geringe Menge von Fett

Abgesehen von der absoluten Festigkeit der primären Zellen selbst, welche eine gegebene Pflanzenfaser zusammensetzen, macht sich noch ein anderer Umstand geltend, nämlich die Art und Weise, in welcher diese Zellen zusammengehalten werden. Es ist eine allbekannte Thatsache, dass die meisten Fasern im ungebleichten Zustande grössere Festigkeit besitzen, als im gebleichten. Abgesehen von der unvermeidlichen Schwächung, welche die Zellenmembran durch den Bleichungsprocess erleidet, werden in der ungebleichten Faser die Zellen durch die Intercellularsubstanz nicht allein seitwärts, sondern auch in der Längsrichtung zusammengehalten und dadurch die Festigkeit eines Faserstrangs viel weniger von der Länge der einzelnen Zellen abhängig gemacht. Wird durch künstliche Mittel die Intercellularsubstanz entfernt, so hört dieser Zusammenhang auf und die Festigkeit in der Längsrichtung ist dann auch von der Länge der individuellen Zellen abhängig.

Unterscheidungsmerkmale der Pflanzenfasern: Selbstverständlich ist es für die Technik von Wichtigkeit, Mittel und Wege zu kennen, die Pflanzenfasern ihrem Ursprung nach von einander zu unterscheiden. Dass dieses aber auf chemischem Wege nicht zu erreichen sein wird, folgt schon aus den angeführten Eigenschaften der Zellenmembran, welche im reinen Zustande eben nur die Cellulosereaction geben kann. In ganz vereinzelten Fällen zeigen gewisse Rohfasern charakteristische Farbenreactionen, welche durch die der Faser anhängenden Nebenbestandtheile hervorgebracht werden. So giebt Phormiumfaser (Neuseelandflachs) mit Salpetersäure eine rothe Färbung, Jute und einige ähnliche Fasern mit schwefelsaurem Anilin eine gelbe Färbung. Sobald diese Fasern aber im gebleichten Zustande auftreten, kommen diese Reactionen nicht mehr zum Vorschein.

Weit mehr lässt sich für die Unterscheidung der Pflanzenfasern durch die Anwendung des Mikroskops erreichen, wie dieses besonders durch die eingehenderen Arbeiten J. Wiesner's über die Pflazenfasern dargethan wurde [1]).

Bei genauer mikroskopischer Untersuchung zeigen fast alle Pflanzenfasern bestimmte charakteristische Kennzeichen. Abgesehen von der ziemlich gleichmässigen Länge und Breite und der Dicke der Membran der isolirten Zellen, welche die Hauptmasse einer bestimmten Faser ausmachen, treten gewöhnlich noch andere histologische Elemente und krystallisirte mineralische Einlagerungen auf, welche im Zusammenhange als unterscheidende Merkmale für die methodische Prüfung in

und Wachs und scheint die Gegenwart dieser Substanzen ebenfalls die Zähigkeit der Faser sehr zu begünstigen.

[1]) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches.

den meisten Fällen ausreichen. Neben diesen ist auch die Anwendung gewisser mikrochemischer Reagentien, wie Kupferoxydammoniak, Schwefelsäure und Jod, schwefelsaures Anilin und dergleichen, von grossem Werth.

Unter allen Umständen aber bleibt die Erkennung einer verarbeiteten Pflanzenfaser selbst mit Hülfe des Mikroskops eine schwierige Aufgabe, die grosse Uebung und Erfahrung voraussetzt. Dass diese Schwierigkeit bei Gemischen und besonders dann sehr gesteigert wird, wenn die Faser durch mechanische Behandlungen, wie sie z. B. in der Zubereitung des Papierstoffs zur Anwendung kommen, viele der charakteristischen Merkmale verloren hat, ist leicht einzusehen,

Länge der rohen Fasern und Dimensionen der dieselben zusammensetzenden Zellen
nach J. Wiesner[1]).

	Länge der Rohfaser cm	Länge der Zellen cm	Maximale Breite der Zellen	
			Grenzwerthe mm	Häufigste Werthe mm
Gossypium barbadense. Sea Island. Baumwolle	4·05	4·05	0·0192—0·0279	0·0252
G. conglomeratum. Martinique. Baumwolle	3·51	3·51	0·0170—0·0271	0·0255
G. herbaceum. Macedonien. Bengal. Baumwolle	1·82	1·82	0·0119—0·0220	0·0189
G. acuminatum. Indien. Baumwolle	2·84	2·84	0·0201—0·0299	0·0294
G. arboreum. Indien	2·50	2·50	0·0200—0·0378	0·0299
Bombax heptaphyllum. Bombaxwolle	2—3	2—3	0·0190—0·0290	?
Calotropis gigantea. Vegetabilische Seide	2—3	2—3	0·0120—0·042	0·038
Tillandsiafaser	2—22	0·2—0·5	0·006—0·015	?
Espartofaser	10—40	0·5—1·9	0·009—0·015	?
Cordia latifolia. Bastfaser	50—90	1·0—1·6	0·0147—0·0168	0·015
Phormium tenax. (Neuseeländ. Flachs)	80—110	2·5—5·6	0·008—0·019	0·013
Abelmoschus tetraphyllos. Bastfaser .	60—70	1·0—1·6	0·008—0·020	0·016
Bauhinia racemosa. „	50—150	1·5—4·0	0·008—0·020	?
Corchorus capsularis. „ (Jute)	150—300	0·8—4·1	0·010—0·021	0·016
Thespesia Lampas. „	100—180	0·9—4·7	0·012—0·021	0·016
Urena sinuata. „	100—120	1·1—3·2	0·009—0·024	0·015
Sida retusa. „	80—100	0·8—2·3	0·015—0.025	?
Calotropis gigantea. „	20—30	0·7—3·0	0·018—0·025	?
Aloe perfoliata. (Blattgefässbündel) .	40—50	1·3—3·7	0·015—0·024	?
Linum usitatissimum. Bastfaser. Flachs	20—140	2·0—4·0	0·012—0·025	0·016
Cannabis sativa. „ Hanf	100—300	?	0·015—0·028	0·018
Corchorus olitorius „ Jute	150—300	0·8—4·1	0·016—0·032	0·020
Tilia parvifolia u. *T. grandifolia.* (Lindenbast)	?	1·1—2·6	0·015	?
Broussonetia papyrifera. Bastfaser .	?	0·7—2·1	0·036	?
Hibiscus cannabinus. „	40—90	4—12	0·020—0·041	?
Crotalaria juncea. „ Sun	20—50	0·5—6·9	0·020—0·042	?
Bromelia karatas. Blattgefässbündel	100—110	1·4—6.7	0·027—0·042	?
Böhmeria nivea. Bastfaser (Chinagras)	?	22·0	0·040—0·080	0·050
B. tenacissima. „ (Ramiefaser)	?	8·0	0·016—0·126	?

[1]) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches.

Quantitative Bestimmung der Cellulose. In weitaus den meisten Fällen kommt bei der technischen Verwerthung der Pflanzenfaser nur allein die in derselben enthaltene Zellenmembran im gebleichten Zustande als fast reine Cellulose zur schliesslichen Anwendung und ist demnach für die Werthbestimmung eines gegebenen Fasermaterials, abgesehen von der Form und den physikalischen Eigenschaften der Faser selbst, die Menge der darin enthaltenen Cellulose maassgebend.

Bis jetzt hat allerdings die Bestimmung der Cellulose für diesen Zweck in der Technik noch kaum eine Verwendung gefunden, aber es liegt auf der Hand, dass in der Zukunft hiervon Gebrauch gemacht werden wird, besonders dann, wenn es sich darum handelt, den Werth neuer Fasermaterialien festzustellen oder sich genaue Rechenschaft über das Resultat der Aufbereitungsprocesse zu geben, wie sie besonders bei der Darstellung der Papierfaser vorkommen. Aber selbst bei der Verarbeitung der rohen Textilfasern ist es gewiss von Werth, durch Bestimmung der in derselben enthaltenen Cellulose und der Nebenbestandtheile sich ein Urtheil über die theoretisch mögliche Ausbeute zu verschaffen.

In der Agriculturchemie sind schon seit längerer Zeit Methoden für die Bestimmung der Cellulose im Gebrauch und es verdient hier besonders das von Franz Schulze eingeführte Verfahren erwähnt zu werden. Nach der neuerdings von Henneberg[1]) veröffentlichten Notiz lässt sich dasselbe am besten in folgender Weise ausführen: 1 Gewichtsthl. (2 bis 4 g) des vorher im Mörser möglichst fein zertheilten, getrockneten Materials wird mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgezogen und nachdem es wieder getrocknet 12 bis 14 Tage bei höchstens 15° C. mit $^8/_{10}$ Gewthln. chlorsaurem Kalium und 12 Thln. Salpetersäure von 1·10 Vol.-Gew. im verstöpselten Glas macerirt. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt und wäscht mit kaltem, dann mit heissem Wasser. Man spült darauf den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digerirt etwa $^3/_4$ Stunden bei circa 60° mit schwacher Ammoniakflüssigkeit (1 Thl. auf 50 Thle. Wasser). Die Masse wird dann mit kalter Ammoniakflüssigkeit noch gewaschen, bis das Filtrat farblos läuft und hinterher nacheinander mit kaltem und heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether vollständig ausgefällt. Abgesehen von einem geringen Stickstoffgehalt ist die so erhaltene Cellulose chemisch rein.

Die Ausführung einer beträchtlichen Anzahl von Cellulosebestimmungen in sehr verschiedenartigen Pflanzenmaterialien gab dem Verfasser Gelegenheit, diese Methode einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen und es hat sich dabei leider ergeben, dass die damit erhaltenen

[1]) Henneberg, Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 130.

Resultate nicht immer zuverlässig sind. Es scheint darauf anzukommen, dass die angegebenen Temperaturgrade genau eingehalten werden und dieses ist, da die Operation so lange Zeit in Anspruch nimmt, nicht ganz leicht. Uebersteigt die Temperatur während der Maceration 15°, so ergiebt sich leicht ein Verlust, während umgekehrt bei niedriger Temperatur die Cellulose nicht im reinen Zustande erhalten wird; letzterer Umstand ereignet sich besonders bei der Behandlung dichter, stark verholzter Gewebe. Das Endproduct der Reaction erscheint in diesem Falle durch unzersetzte gefärbte Intercellular- und incrustirende Substanz verunreinigt und lässt es sich dann schon durch den blossen Augenschein erkennen, dass die Einwirkung unzureichend war.

Der Verfasser wurde hierdurch veranlasst, eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung auszuführen, welche schliesslich zu der Auffindung einer Methode führten, nach welcher sich die Bestimmung der Cellulose in recht befriedigender Weise ausführen lässt.

Dieses Verfahren beruht auf der gelegentlich gemachten Beobachtung, dass aus Leinenfaser dargestellte reine Cellulose im zerstreuten Lichte und bei circa 20° C. selbst von einer nahezu gesättigten Lösung von Brom in Wasser nach mehreren Monaten noch kaum merklich verändert wird, während andererseits die in der rohen Pflanzenfaser enthaltenen Nebenbestandtheile mit grosser Leichtigkeit angegriffen und dadurch in Wasser oder verdünntem Ammoniak leicht löslich gemacht werden.

2 Grm. des zu untersuchenden Materials werden bei 110 bis 115° getrocknet und im Falle sie erhebliche Mengen von Harz, Wachs und dergleichen enthalten, vorher mit einem Gemisch von starkem Alkohol und Benzol ausgezogen und hierauf einige Mal mit Wasser oder sehr verdünntem Ammoniak ausgekocht. Die erweichte Masse wird dann, wenn nicht schon fein genug zertheilt, im Mörser mit einem aus Buchsbaumholz gefertigten Pistill gehörig zerquetscht. Bei der Behandlung von Holzarten sind feine Hobelspähne die geeignetste Form und bedürfen keiner weiteren Zertheilung. Das so vorbereitete von Wasser gänzlich durchdrungene Material wird nun in einem weithalsigen geräumigen Stöpselglase mit 100 cbcm Wasser übergossen und dann von einer Bromlösung, welche 2 cbcm Brom in 500 cbcm Wasser enthält, je nach der Natur des Materials 5 oder 10 cbc zugesetzt. Die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet bei Behandlung der reineren Bastfasern, wie Flachs oder Hanf allmälig, aber schon nach wenigen Minuten bei strohartigen Substanzen oder bei den Holzarten. Ist die Farbe verschwunden, so setzt man eine neue Menge von Bromlösung zu und fährt so fort, bis endlich ein Zeitpunkt eintritt, in welchem die Absorption so träge wird, dass selbst nach Ablauf von 12 bis 24 Stunden die Flüssigkeit noch gelb bleibt und die Gegenwart von freiem

Brom wahrgenommen werden kann. Die nun von der Flüssigkeit abfiltrirte Substanz wird mit Wasser gewaschen und mit circa 500 cbcm Wasser, welchem 2 cbcm Ammoniakflüssigkeit zugesetzt sind, bis nahe zum Siedepunkt erhitzt. Alle rohen Pflanzenfasern und Holzarten ohne Ausnahme nehmen bei dieser Behandlung mit verdünntem Ammoniak eine mehr oder weniger intensive dunkelbraune Farbe an und ebenso die Flüssigkeit, indem sie eine entsprechende Menge eines braunen Körpers löst. Die durch Filtriren getrennte und gehörig gewaschene Masse wird in das Stöpselglas zurückgebracht, abermals mit Wasser übergossen und von Neuem Bromlösung zugesetzt. Gewöhnlich wird dieser erstere Zusatz ziemlich leicht absorbirt, indem die dunkle Farbe der Substanz in eine hellere übergeht. Die reineren Bastfasern, welchen man bei dieser zweiten Behandlung nur Quantitäten von 5 cbcm zusetzt, werden bald farblos und weiter zugesetzte Mengen von Brom bleiben tagelang unabsorbirt. Die verholzten Gewebe dagegen absorbiren nach der vorhergegangenen Behandlung mit verdünntem Ammoniak das Brom wieder mit erneuerter Leichtigkeit und man fährt daher fort, Mengen von 10 cbcm Bromlösung zuzusetzen, bis abermals eine Stockung in der Absorption eintritt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so wird, wie vorher, mit verdünntem Ammoniak behandelt. Bei den reineren Bastfasern reicht dieses zweimalige Behandeln meistens aus; die stärker verholzten Gewebe aber verlangen eine dritte und zuweilen vierte Behandlung mit Bromlösung in allmälig kleiner werdenden Mengen.

Bei jeder neuen Behandlung mit verdünntem Ammoniak macht sich der Fortschritt in der Isolirung des Celluloseskelets in recht instructiver Weise bemerkbar. Die vorher starren Gewebe werden weicher und bei der letzten Behandlung endlich zerfallen selbst so feste Gewebe wie Strohsubstanz oder Hobelspähne zu einer papierbreiähnlichen Masse isolirter Zellen, welche durch Auswaschen mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol die Cellulose als blendend weisse Masse im reinen Zustande liefert.

Als ein Zeichen der Reinheit mag es angesehen werden, dass nach weiterer Berührung mit sehr verdünnter Bromlösung während 24 Stunden und nachheriger Behandlung mit warmem verdünntem Ammoniak keine Färbung der Flüssigkeit mehr sich zeigt.

Diese anscheinend etwas umständliche Methode kann in der halben Zeit wie die Schulze'sche ausgeführt werden und es bietet besonders der Umstand, dass der Gang der Reaction durch das Verschwinden der gelben Farbe der Flüssigkeit verfolgt werden kann, einen wesentlichen Vortheil. Ausserdem wird in diesem Falle die Cellulose immer in der Form isolirter farbloser Zellen erhalten und es ist dadurch die nöthige Garantie für die Reinheit derselben gegeben.

Aehnlich wie Bromlösung, jedoch weniger vortheilhaft, lässt sich auch Chlorkalklösung anwenden.

Für die technische Werthbestimmung eines Fasermaterials ist es von Interesse, neben dem Cellulosegehalt die Menge des hygroskopischen Wassers, der in Wasser löslichen Bestandtheile, der pectoseartigen Körper und endlich der resistenteren incrustirenden Substanzen zu kennen, da die relativen Mengen dieser Körpergruppen während der Verarbeitung in Erwägung gebracht werden müssen.

Um die Mengen dieser Körpergruppen zu bestimmen, verwendet man am besten eine Menge von 5 g, kocht dieselbe fünf Mal mit je 100 cbcm Wasser aus und trocknet, extrahirt dann (in einem Apparat, wie er zur Oelbestimmung angewendet wird) mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol das Fett, Wachs, Harz etc. [1]). Durch mehrmaliges Auskochen des Rückstandes mit verdünntem Ammoniak lässt sich in den meisten Fällen eine ansehnliche Menge von Farbstoff und pectoseartiger Körper entfernen, welche durch Abdampfen der Lösung bestimmt werden kann. Diesem folgt nun die erwähnte Behandlung mit Bromlösung und verdünntem Ammoniak, wodurch die Cellulose isolirt wird. Nach dem Trocknen und Wägen der Cellulose kann dann durch ein vier- bis fünfmaliges Auskochen mit je 100 cbcm einer Lösung von 1 Thl. krystallisirtem kohlensaurem Natrium in 100 Thln. Wasser aus dem Verlust die Menge der in derselben enthaltenen löslicheren Modification der Cellulose annähernd bestimmt werden, welche muthmasslich in den meisten Fällen bei der technischen Verarbeitung des betreffenden Fasermateriales verloren gehen würde.

Die im Pflanzengewebe vorkommenden, von dem protoplasmatischen Zelleninhalt herrührenden stickstoffhaltigen Stoffe, welche theils löslich, theils unlöslich sind, finden sich in nur geringen Mengen und ihre Gegenwart hat für die technische Verwendung keine Bedeutung.

In manchen Rohmaterialien tritt ein nicht unbedeutender Theil der Cellulose in der Form von werthlosem Markstrahlengewebe, Gefässen und dergleichen auf und ist es dann von Werth, die Menge derselben ebenfalls zu bestimmen.

Da sich dieses selbstverständlich auf chemischem Wege nicht erzielen lässt, so muss man sich hierzu mechanischer Mittel bedienen und gelingt eine annähernde Scheidung dadurch, dass man die bei der Analyse erhaltene Cellulose mit vielem Wasser angerührt auf ein über einen Trichter gespanntes Stück Siebzeug oder Tüll (Spitzengrund) giesst und diese Operation wiederholt, so lange das Wasser trübe abläuft. Die reine Faser bleibt dann auf dem Filter zurück, während

[1]) Gewöhnlich geht auch schon ein geringer Antheil dieser Körper in den wässerigen Auszug mit über.

die feineren Partikeln des Parenchyms der Markstrahlengewebe und Gefässe durch dasselbe hindurchgeschwemmt werden.

Hygroskopicität der Pflanzenfasern. Die Neigung der reinen Cellulose aus der Luft Wasser bis zu mehreren Procenten aufzunehmen, zeigt sich bei den rohen Pflanzenfasern in noch viel bemerkenswertherem Grade, so dass es für die Beurtheilung des Handelswerthes solcher Materialien von grosser Wichtigkeit ist, auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Selbstverständlich hängt der Grad der Hygroskopicität von mancherlei Umständen ab, und ist derselbe daher selbst für die Faser der nämlichen Pflanzengattung nicht immer gleich. Wie sehr die Menge des aufgenommenen Wassers einer gegebenen Faser von dem Feuchtigkeitszustande der Luft abhängt, wird aus der folgenden von J. Wiesner ausgearbeiteten Tabelle ersichtlich:

Tabelle der Hygroskopicität verschiedener Pflanzenfasern.

Bezeichnung der Faser.	Wassermenge im lufttrocknen Zustande.	Grösste aufgenommene Wassermenge[1]).
	p. C.	p. C.
Sunn	5·31	10·87
Frische Bastfaser v. *Abelmoschus tetraphyllos*	6·80	13·00
Bast von *Calotropis gigantea*	5·67	13·13
Esparto	6·95	13·32
Belgischer Flachs	5·70	13·90
Bastfaser von *Hibiscus cannabinus*	7·38	14·61
Frische Bastfaser von *Urena sinuata* . . .	7·02	15·20
Piassave	9·26	16·98
Bastfaser von *Sida retusa*	7·49	17·11
Blattfaser von *Aloe perfoliata*	6·95	18·03
Cottonisirtes Chinagrass	6·52	18·15
Blattfaser von *Bromelia karatas*	6·82	18·19
„ „ *Thespesia Lampas*	10·83	18·19
„ „ *Cordia latifolia*	8·93	18·22
Cottonisirte Ramiefaser	6·68	18·55
Bastfaser von *Bauhinia racemosa*	7·84	19·12
Tillandsiafaser	9·00	20·50
Baumwolle	6·66	20·99
Frische Jute	6·00	23·30
Pite	12·3	ca. 30·00
Manilahanf	12·5	„ 40·00

[1]) Für diese Bestimmungen wurden die Fasern in einem mit Wasserdampf völlig gesättigten Raume so lange belassen, bis sie sich mit Wasserdampf völlig gesättigt hatten.

Materialien für die Textil-Industrie.

Pflanzenhaare.

Baumwolle.

Die Samenhaare der zahlreichen Gossypiumarten, welche die Baumvolle liefern, bestehen aus einzelnen Zellen, welche als solche auf der Oberhaut der Kerne aufsitzend die Samenkapseln ausfüllen und von ihrer ersten Entwickelung an frei und isolirt auftreten. Diese für die Samenhaare überhaupt charakteristische Gestalt unterscheidet diese Gattung der Pflanzenfasern von allen übrigen, welche ohne Ausnahme Zellenaggregate bilden, deren Zerfallen in isolirte Zellen nur durch complicirte natürliche oder künstliche chemische Vorgänge herbeigeführt wird.

Obwohl die Baumwollenfaser in Wirklichkeit aus einer sehr lang gezogenen walzenförmigen, gegen die Mitte zu etwas aufgetriebenen und an beiden Enden in conische Spitzen verlaufenden Zelle besteht, zeigt sie nur selten diese reguläre Form und unter dem Mikroskop betrachtet erscheint dieselbe vielmehr flach zusammengedrückt, vielfach gewunden und meistens um ihre Längsachse schraubenförmig gedreht. Da die Baumwolle diese Gestalt selbst bei der Verarbeitung beibehält, so verleiht sie den aus ihr gefertigten, zum Unterschied von solchen aus anderen Pflanzenfasern erzeugten, Artikeln eine gewisse lose und wollige Beschaffenheit. Der verhältnissmässig grosse, mit Luft erfüllte, innere Zellenraum (Lumen) macht ausserdem die Baumwollenfaser zu einem schlechten Wärmeleiter und giebt derselben einen hohen Grad von Opacität, welche besonders für die Papierfabrikation unter Umständen sehr werthvoll ist.

Eine noch viel wichtigere Eigenthümlichkeit zeigt aber die Baumwolle in ihrem Verhalten zu gewissen chemischen salzartigen Verbindungen, deren wässrige Lösungen sie zersetzt, um Bestandtheile, derselben in sich aufzunehmen. Es beruht auf dieser Eigenschaft das Beizen der Baumwolle, wodurch sie, wie keine andere Pflanzenfaser, die Fähigkeit erhält, Farbstoffe zu binden und so das echte Färben derselben und den Kattundruck möglich macht. Da die Baumwolle aus fast reiner Cellulose besteht und daher chemisch von anderen Pflanzenfasern nicht verschieden ist, so ist anzunehmen dass diese Eigenschaft, durch welche sie besonders im Vergleich mit der Flachsfaser in so specifischer Weise charakterisirt wird, auf einem eigenthümlichen Zu-

stand der Zellenmembran beruht, welche das leichte Eindringen der betreffenden Chemikalien nicht allein gestattet, sondern Bestandtheile derselben durch einen wahrscheinlich dialytischen Zersetzungsprocess in sich aufnimmt.

Nach Analysen von A. H. Church und vom Verfasser ausgeführt enthält die rohe Baumwolle:

	A. H. Church		Hugo Müller
Asche	0·11		0·12
Wasser	7·56		7·00
Cellulose	91·15		91·35
Fett	0·51		0·40
Stickstoffhaltige Substanzen etc.	0·67	Wasserextract	0·50
Cuticularsubstanz aus dem Verlust bestimmt			0·75

E. Schunck[1]) hat Untersuchungen über die Natur des bei dem Bleichen der Baumwolle stattfindenden Verlustes angestellt und gefunden, dass durch Kochen mit verdünnter Natronlauge gegen 5 p. C. in Lösung gehen, aus welcher auf Zusatz von Säure 0·3 bis 0·5 p. C. wieder gefällt werden. Der Niederschlag enthält neben etwas Wachs und Fett hauptsächlich harzartige braune Farbstoffe und Pectinsäure. Die Baumwollenhaare sind mit einem sehr dünnen Häutchen einer Cuticula überzogen, welches bei verschiedenen Sorten mehr oder weniger deutlich zum Vorschein kommt. Diese Cuticula hat eine von der eigentlichen Zellenmembran verschiedene Zusammensetzung, wie aus deren Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak hervorgeht.

Die Oberfläche der Samen verschiedener Baumwollensorten und besonders der in Nordamerika cultivirten ist mit einem kurzen und dichten Wollenfilz überzogen, aus welchem die eigentliche Baumwolle gleichsam herauswächst, und diese Grundwolle hängt so fest an der Schale, dass sie durch die gewöhnlichen Mittel sich nicht entfernen lässt. Da bei der Verarbeitung dieser Samen auf Oel dieser Wollenfilz sehr hinderlich ist, so werden in neuerer Zeit in England die Kerne entschält (decortizirt) und durch Behandeln der Schalen mit kaustischer Natronlauge, welche die Schalensubstanz auflöst, eine nicht unbeträchtliche Quantität von Baumwollenfaser gewonnen, welche lang genug ist, um für Herstellung geringerer Sorten Druckpapiere Verwendung zu finden.

Bombaxwolle.

Man hat schon seit längerer Zeit Versuche gemacht, verschiedene, der Baumwolle ähnliche, von anderen Pflanzengattungen erzeugte

[1]) Schunck, Wagn. Jahresber. 1868, 614; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 496.

Samenhaare zur Verwendung zu bringen, allein trotz dem vielversprechenden Aussehen blieb bis jetzt die Benutzung derselben nur eine sehr beschränkte. Dieses findet seine Erklärung in der geringen Festigkeit, welche diesen Samenhaaren eigen ist und ihre Verwerthung als Spinnfaser kaum zulässt. Fast ausschliesslich werden dieselben daher zur Bereitung von Watte und dergleichen verwendet.

Die hierher gehörigen Samenhaare, welche einige Bedeutung erlangt haben, gehören ausschliesslich dem Geschlecht der Bombaceen an. In den Fruchtkapseln dieser Bäume sind in ganz ähnlicher Weise, wie bei der Baumwolle, die Samen mit einer Wollenhülle umgeben.

Als Handelsproducte werden angeführt: die hauptsächlich über Holland von den Sundainseln kommende Kapokwolle von *Eriodendron anfractuosum DC.* (*Bombax pentandrum L.*), die Ceibawolle oder Silkcotton von *Bombax Ceiba L.* in Westindien, die Paina limpa oder Barriguda von *Bombax heptaphyllum* in Brasilien, die Saumama von *Eriodendron Saumama* vom Amazon, die Guama von *Eriodendron caribaeum*, die Wolle von *Ochroma lagopus Sw.*, *Chorisia speciosa* und andere.

Vegetabilische Seide.

Dieses Material, welches einen der Seide fast gleichkommenden Glanz besitzt, leidet an denselben Mängeln wie die Bombaxwolle.

Es ist vorzüglich das Geschlecht der Asclepiadeen, welches diese Samenhaare liefert, und es finden sich dieselben auch in diesem Falle auf den Samen aufsitzend und diesen umgebend in den langen Schotenkapseln eingeschlossen. Es ist bemerkenswerth, dass sämmtliche hierhergehörige Samenhaare von schwefelsaurem Anilin stark gelb gefärbt werden, was auf starke Verholzung der Membran schliessen lässt. Vegetabilische Seide liefern: *Boumontia grandiflora* in Indien, *Strophanthus sp.* am Senegal, *Calotropis gigantea* und *C. Hamiltonii* in Indien, *Asclepias curassavica L.* und *A. volubilis* in Westindien und Südamerika. *A. syriaca L.* in Nordamerika, *Marsdenia sp.* und andere.

In neuerer Zeit hat man auch die Aufmerksamkeit auf die Samenwolle der in den nördlichen Staaten (Newyork etc.) Amerikas in ungeheurer Menge wildwachsenden Epilobiumspecies gelenkt, allein auch dieses Material ist von sehr geringer Festigkeit und wird ebensowenig wie die früher schon in Vorschlag gebrachten Flughaare der Wollgräser (*Eriophorum*) und die einiger Weiden und Pappelarten eine technische Verwerthung finden.

Bastfasern dicotyler Pflanzen.

Flachs und Hanf.

Obgleich nächst der Baumwolle die wichtigsten aller Pflanzenfasern, muss hier doch Umgang davon genommen werden, eine Beschreibung des Flachses und Hanfes und deren Aufbereitung zu geben, und dem Zweck dieses Aufsatzes entsprechend sind daher nur einige neuere Beobachtungen über den Flachsröstprocess anzuführen.

Vor kaum 30 Jahren noch konnte man sagen, dass der Aufbereitungsprocess des Flachses und Hanfes bei allen Völkern, welche sich mit der Gewinnung desselben befassen, seit den ältesten Zeiten derselbe war und geblieben ist. Ueberall bediente man sich des Naturprocesses des Röstens oder Rottens, welcher nur insofern variirte, dass man theilweise die Thauröste, theilweis die Wasserröste oder beide zugleich in Anwendung brachte. So einach diese Behandlungsweise an und für sich erscheint, so ist dieselbe doch mit grossen Schwierigkeiten und Uebelständen behaftet, und man hat sich daher vielfach damit beschäftigt, dieses zeitraubende und im Ganzen unsichere Verfahren durch andere zu ersetzen oder dasselbe wenigstens zu verbessern. Es hat sich im Laufe der Zeit herausgestellt, dass der uralte und rohe Röstprocess der einzige principiell richtige ist und daher nur durch Verbesserungen in der Ausführung desselben das angestrebte Ziel zu erreichen war.

Gleichgültig, welche Modification des Verfahrens angewendet wird, immer handelt es sich darum, eine chemische Zersetzung einzuleiten, durch welche die leichter zerstörbaren Bestandtheile des Bastgewebes, die theils als Zelleninhalt auftreten, theils als Intercellularsubstanz die Gewebeelemente verbinden, entfernt werden. Durch diesen Vorgang wird gleichzeitig bewirkt, dass der Zusammenhang zwischen dem Bastgewebe und dem inneren Holzkörper der Flachsstengel aufgehoben und deren Trennung erleichtert wird, während das Parenchym- und Cambiumgewebe, zwischen welche das eigentliche Bastgewebe eingeschlossen ist, aufgelöst oder so verändert werden, dass sie sich leicht entfernen lassen. Als Endresultat wird die Flachs- oder Hanffaser, als Bastzellenbündel in reinem Zustand abgeschieden oder nach Umständen in deren Elemente weiter zerlegt, als isolirte, aus fast reiner Cellulose bestehende Bastzellen erhalten.

Während in früherer Zeit die Flachsgewinnung nur in verhältnissmässig kleinem Maassstab betrieben und das Rösten von den Landleuten selbst besorgt wurde, hat diese Industrie nunmehr einen etwas anderen Charakter angenommen, indem die Aufbereitung des Flachsstrohs mehr

und mehr Gegenstand fabrikmässig arbeitender Flachsbereitunganstalten geworden ist. In diesen Fabriken bedient man sich im Allgemeinen der Warmwasserröste, ein Verfahren, welches, aus Amerika stammend, von Rob. B. Schenck 1846 in England patentirt wurde.

In grossen hölzernen Bottichen oder Kästen werden die Flachsbündel aufrechtstehend dicht eingepackt und mit Wasser übergossen, welches durch eine Dampfröhrenleitung auf einer Temperatur von 25 bis 35° erhalten wird. Nach kurzer Zeit stellen sich alle Anzeigen einer stattfindenden Gährung ein und es findet eine lebhafte Entwickelung anfangs aromatischer, später sehr übelriechender Gase statt, während die Flüssigkeit sich mit einer Schaumdecke überzieht. Nach circa 50 bis 60 Stunden ist der Process beendigt. Durch sehr sorgfältiges Waschen, welches zuweilen durch Behandlung mit Presswalzen unterstützt wird, werden nun alle löslichen Bestandtheile entfernt und der so geröstete Flachs entweder vorerst im Freien auf Rasen ausgelegt oder direct in geheizten Trockenkammern getrocknet.

J. Kolb [1]), welcher in neuerer Zeit den Röstprocess und das Bleichen der verarbeiteten Flachsfaser eingehender untersuchte, kam zu dem Schluss, dass der Röstprocess eine eigenthümliche Gährung sei, die sich durch Umwandelung der im Flachs enthaltenen Pectose in Pectin und Pectinsäure kundgiebt, welche letztere, als unlöslich zum Theil an der Faser hängen bleibend, erst während dem Bleichprocess der Leinwand oder des Garns durch die dabei angewandten heissen alkalischen Laugen in Metapectinsäure übergeführt und dadurch in Lösung gebracht wird [2]).

Dieses Ergebniss scheint demnach anzudeuten, dass die Intercellularsubstanz, welche die Bastfasern des Rohflachses und wohl auch des Hanfes zusammenhalten, aus Pectose oder einem pectoseähnlichen Körper besteht.

Die Dampfröste, welche 1852 von W. Watt und kurz darauf in modificirter Form von J. Buchanan patentirt wurde, machte anfangs grosses Aufsehen und es liessen die günstigen Berichte über dieselbe eine baldige allgemeine Einführung und ein Verdrängen des inzwischen zur Anwendung gekommenen Schenck'schen Verfahrens erwarten, allein es zeigte sich in der Folge, dass obgleich im Verlauf viel schneller, indem der Process schon in 10 bis 12 Stunden sich vollendet, das dadurch erzielte Product den Anforderungen nicht entspricht, indem die Fasern des so gerösteten Flachses noch zu fest aneinander haften und dadurch

[1]) Kolb, Wagn. Jahresber. 1868, 9. [2]) Nach der schon vor 20 Jahren von Dr. Hodges gemachten Beobachtung, dass sich bei der Warmwasserröste des Flachses hauptsächlich Buttersäure bildet, hat es den Anschein, dass die Buttersäuregährung den hierbei wirksamen Zersetzungsprocess bildet und die Umsetzung der Pectose nur als secundäre Wirkung desselben zu betrachten ist.

das Spinnen derselben grosse Schwierigkeiten verursacht. Es scheint demnach, dass heisses Wasser oder Dampf allein nicht im Stande ist, die Intercellularsubstanz in genügender Weise in lösliche Substanzen überzuführen, denn es beschränkt sich in diesem Falle die Wirkung auf die Lostrennung der Bastschicht von den übrigen Gewebeelementen.

In der Zwischenzeit ist nun das Schenck'sche Verfahren vielfach verbessert worden und es hat dasselbe, wenn auch in etwas abgeänderter Form, seine Stellung behauptet [1]). Trotzdem ist aber dadurch die alte Thauröste und Kaltwasserröste keineswegs so vollständig verdrängt worden, als man erwartete, und es liegt der Grund einestheils in der Schwierigkeit des Aufkaufs und Transports des Rohflachses, anderentheils in dem Umstand, dass für gewisse feinere Zwecke die Kaltwasserröste oder gemischte Röste in der Weise, wie sie in ausgedehntem Maassstab und sehr rationell besonders in Belgien ausgeführt wird, ein besseres Product liefert. Des besseren Resultats halber lässt man hier das Flachsstroh bis zum folgenden Sommer liegen, weil durch die höhere und gleichmässigere Temperatur der Verlauf des Processes wesentlich gefördert wird. Schliesslich mag hier noch daran erinnert werden, dass in mehreren Gegenden der noch grüne und frische Flachs sofort dem Röstprocess unterworfen wird und es soll hierdurch, was leicht erklärlich, nicht allein der Röstprocess viel schneller von Statten gehen, sondern auch in Betreff der Qualität und Quantität der Faser ein besseres Resultat erzielt werden. Abgesehen aber davon, dass dieses Verfahren nicht überall ausführbar, leidet durch die sofortige Entfernung der Samenkapseln von den Stengeln die Qualität des Samens [2]).

Nach den von Dr. Hodges ausgeführten Bestimmungen liefern 100 Thle. irländische Flachsstengel 33 Thle. Samenkapseln und 67 Thle.

[1]) Die von Pownall eingeführte Verbesserung besteht darin, dass die gerösteten Flachsstengel, nachdem sie aus den Röstbottichen genommen, sofort durch kräftig wirkende Presswalzen geführt werden, wodurch der grösste Theil der schleimigen Bestandtheile entfernt wird und dadurch nach dem Trocknen die Abscheidung der Faser von den holzigen Theilen durch das Brechen und Schwingen sehr erleichtert wird. [2]) Es mag bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, dass, obgleich in Indien Leinsamen in sehr grosser Menge producirt wird, die Flachsfaser so gut wie unbekannt ist. Man hat mehrfach Versuche gemacht, die Flachscultur dort einzuführen, allein es hat sich ergeben, dass das Klima im Allgemeinen der Entwickelung der Bastfaser nicht günstig ist. Die Leinpflanze nimmt dort einen vielästigen Charakter an, und während sie eine überaus reichliche Menge von besonders ölreichem Samen liefert, erzeugt sie nur eine kleine Menge Faser, welche so geringe Festigkeit besitzt, dass man sie nicht der Verwerthung werth erachtet. Nur in den kälteren nördlichen Provinzen ist die Flachscultur möglich. Ganz dasselbe gilt vom Hanf, welcher überall, aber nur der Gewinnung des *Haschischs*, *Bhangs* oder *Churrus* wegen angebaut wird. Nur in den Himalayagegenden wird derselbe auch zur Erzeugung der Faser verwendet.

Flachsstroh; diese 67 Thle. Flachsstroh geben nach Schenck's Methode geröstet 39·5 Thle. Stengel und diese endlich nach dem Brechen und Schwingen 5·9 Thle. Flachs und 1·47 Thle. Werg [1]).

Die Analyse zweier Sorten feingehechelten belgischen Flachses, welche dem Verfasser durch die gütige Vermittelung des Hrn. Adolphe Neyt aus der bekannten Flachsspinnerei La Lys in Gent übersandt wurden, lieferten folgende Resultate:

	Lin bleu de Lockeren	Lin Wallon
Asche	0·70	1·32
Wasser	8·65	10·70
Wasserextract	3·65	6·02
Fett und Wachs	2·39	2·37
Cellulose	82·57	71·50
Intercellularsubst. u. pectoseartige Körper aus d. Verlust bestimmt	2·74	9·41

Die so erhaltene Cellulose fünfmal mit je 100 cbcm einer Lösung von kohlensaurem Natrium (1 : 100) ausgekocht, erlitt einen Gewichtsverlust von nahe an 10 p. C.

Eine Probe des im Handel am höchsten geschätzten italienischen Hanfes ergab bei der Analyse:

Asche	0·82
Wasser	8·88
Wasserextract	3·48
Fett und Wachs	0·56
Cellulose	77·77
Intercellularsubst. u. pectoseartige Körper aus d. Verlust bestimmt	9·31

Sunn (*Crotalaria juncea L.*).

Diese über ganz Indien und die Sundainseln verbreitete einjährige Papilionacee wird schon seit langer Zeit ihrer Bastfaser wegen angebaut, welche, im Handel gewöhnlich *Sunnhemp* (Hanf) genannt, in nicht unbeträchtlichen Mengen (hauptsächlich nach Spanien und Portugal) exportirt wird. In Indien führt diese Faser noch andere Localnamen und es werden dort ausser der genannten auch noch andere Species von *Crotalaria* zur Fasergewinnung benutzt.

[1]) Royle, *Fibrous plants of India*, p. 204.

C. tenuifolia liefert den sogenannten „Jubbulpore-hemp".

Um schlankes Wachsthum zu veranlassen, wird der Same sehr dicht gesäet und mit Eintritt der Blüthe die Pflanze nahe an der Wurzel abgeschnitten, in grosse Bündel gebunden und in Wasser gelegt. In 4 bis 8 Tagen werden dieselben dann herausgenommen, auf einem Holzklotz oder Stein geschlagen und dann rein gewaschen, wodurch die Blätter und die Oberhaut entfernt werden. Die Stengel werden dann aufgestellt, um an der Luft zu trocknen, und durch nochmaliges Schlagen und Ausschütteln die Faser von den holzigen Theilen getrennt. Diese Zubereitung wird in sehr roher Weise ausgeführt, wodurch der Werth dieser an und für sich sehr feinen Faser wesentlich vermindert wird. Aus diesem Grund findet dieselbe bis jetzt hauptsächlich nur als Substitut für Hanf Verwendung.

Auf der Insel Salsette und in anderen Gegenden des westlichen Indiens wird die Bastrinde ohne vorhergehendes Rösten abgestreift und verarbeitet. Die so erzeugte Faser ist ungleich fester und kommt in dieser Beziehung dem russischen Hanf ganz gleich.

Das Handelsproduct ist von blassgelblicher Farbe und besitzt einen lebhaften jedoch nicht so starken Seideglanz wie die Jute. Im Uebrigen ist die Sunnfaser dem Hanfe sehr ähnlich, und obgleich sie mit schwefelsaurem Anilin citronengelb gefärbt wird, ist sie doch nur wenig verholzt; sie wird gewiss eine grössere Bedeutung erlangen, sobald auf die Aufbereitung mehr Sorgfalt verwendet wird.

Eine Probe von Sunn im rohen Zustande enthielt folgende Bestandtheile:

Asche	0·61
Wasser	9·65
Wasserextract	2·84
Fett und Wachs	0·56
Cellulose	80·49
Intercellularsubst. u. pectoseartige Körper aus d. Verlust bestimmt	6·46

Gambohanf (*Hibiscus cannabinus L.*).

Die Pflanze, welche diese Bastfaser liefert, ist eine einjährige Malvacee, welche in Indien allgemein angebaut und „Ambaree" oder „Mestá" genannt wird. Sie wird ganz ebenso wie der Sunn zur Blüthezeit geerntet und in gleicher Weise behandelt. Der Gambohanf ist von blass graugelblicher Farbe, die Fasern sind von sehr ungleicher Länge, besitzen aber eine grosse Weichheit und Geschmeidigkeit und würden bei sorgfältigerer Zubereitung ebenfalls ein werthvolles dem Flachs fast gleichkommendes Spinnmaterial abgeben. Zuweilen wird diese Faser der Jute beigemengt.

Sidafasern (*Sida retusa sp.*).

Das ebenfalls in die Familie der Malvaceen gehörige zahlreiche Geschlecht der *Sida* liefert eine Menge von Bastfasern, welche in den tropischen Heimathländern Anwendung finden, und obgleich bis jetzt nur versuchsweise davon in Europa importirt wurde, steht zu erwarten, dass dieselben ein wichtiger Handelsartikel werden. In China wird die *Sida tiliaefolia* ihrer Faser wegen cultivirt und letztere sogar dem Hanf vorgezogen. Im nördlichen Australien und besonders in Queensland wächst die *Sida retusa* in ungeheurer Masse wild. In Indien werden *Sida retusa* und mehrere andere Species zur Fasergewinnung benutzt. Dieser Bast ist nur sehr wenig gefärbt, besitzt geringen Glanz und ist vielfach mit Bastmarkstrahlen durchsetzt, welche zum Tleil noch mit Markstrahlgewebe angefüllt sind. Die Faser giebt trotz ihrer grossen Festigkeit mit schwefelsaurem Anilin starke Verholzungsreaction.

Asclepiadeenfasern.

Wie bereits erwähnt liefern die Samenhaare mehrerer Species des Geschlechts der Asclepiadeen die vegetabilische Seide, von grösserer Wichtigkeit versprechen aber die Bastfasern einiger Arten derselben zu werden, indem dieselben an Festigkeit alle anderen Pflanzenfasern übertreffen und es sollen dieselben nahe die doppelte Festigkeit der Hanffaser besitzen. Es verdienen hier besonders die Bastfaser der *Calotropis gigantea R. Br.* und die der *Marsdenia tenacissima* erwähnt zu werden. Beide Pflanzen sind perennirend und finden sich häufig in den indischen Junglen wildwachsend. Die erstere liefert die „Yercum“-, „Ak-“ oder „Mudarfaser“, welche sich zu den feinsten Geweben verarbeiten lässt. Leider bietet die Zubereitung dieser Faser besondere Schwierigkeiten, da dieselbe durch Handarbeit abgesondert werden muss und der scharf ätzende Saft der Pflanze heftige Entzündung der Haut verursacht. Die Erfahrung hat gelehrt, dass sich der in Indien so allgemein übliche Röstprocess auf diese Pflanze nicht anwenden lässt, da hierdurch die Faser sehr bedeutend leidet. Die Faser ist fast farblos und ziemlich glänzend; sie giebt keine Reaction mit schwefelsaurem Anilin.

Die *Marsdenia tenacissima* liefert die „Jeteefaser“, welche in Indien ebenfalls durch Handarbeit abgeschieden wird. Bis jetzt haben weder die Yercum- noch die Jeteefaser trotz ihrer ausserordentlichen Festigkeit, in welcher Beziehung sie alle bekannten Pflanzenfasern übertreffen, ausserhalb Indien Verwendung gefunden, und ist dieses wohl auch

kaum zu erwarten, so lange dieselben nicht regelmässig cultivirt und die Zubereitung durch Maschinen bewerkstelligt werden kann.

Apocyneenfasern[1]).

Die Rinde der 1 bis $2^1/_2$ m langen Schösslinge von *Apocynum venetum* und *A. sibiricum* enthalten einen Bast, welcher durch Rösten leicht aufgeschlossen wird und eine werthvolle sehr feste und zugleich weiche Faser liefert, die sich leicht bleichen lässt. In Südrussland, der Caspisgegend, Sibirien, Turkestan und Taschkent wird von der Faser der beiden Arten ausgedehnte Anwendung gemacht; sie wird dem Flachs ähnlich verarbeitet.

Nesselfasern. Chinagrass, Rhea, Ramie.

Die Stengel der der Familie der Urticeen angehörigen Pflanzen sind ohne Ausnahme reich an Bastfaser und viele derselben werden schon seit den ältesten Zeiten zur Erzeugung von Gespinnstfasern benutzt.

Der ursprünglich aus Asien stammende Hanf ist für Europa der wichtigste Repräsentant dieser Familie.

Als eine andere in diese Familie gehörige Pflanze ist der Hopfen zu erwähnen, dessen Stengel oder Reben in neuerer Zeit wiederholt als Fasermaterial in Vorschlag gebracht wurde; dieser Gegenstand wird in dem Abschnitte über die Papiermaterialien (Seite 123) ausführlich besprochen werden.

Aus den gemeinen Brennnesseln, *Urtica dioica* und *U. urens*, wurde vormals in Europa die Bastfaser ähnlich wie die des Flachses abgeschieden und stand das daraus gefertigte sogenannte Nesseltuch seiner Feinheit halber in grossem Ansehen. Im Laufe der Zeit ist dasselbe jedoch ganz ausser Gebrauch gekommen und durch die feineren Leinwandgewebe verdrängt worden. Neuerdings hat man versucht besonders die *U. dioica* wieder zur Geltung zu bringen, doch liegen bis jetzt noch keine zuverlässigen Berichte vor, um beurtheilen zu können, ob der Anbau derselben dem Flachs gegenüber wirklich Vortheile bietet. So lange nur das Material der wildwachsenden Pflanze zu Gebote steht, kann selbstverständlich heutzutage an eine industrielle Verwerthuug der Brennnesselfaser nicht gedacht werden.

Ueber die in den letzten Jahren in Deutschland ausgeführten Culturversuche mit einer auf dem Aleghanygebirge (Nordamerika)

[1]) H. Grothe, Chem. Centralbl. 1871, 416.

wildwachsenden Nesselart, der *Laportea* oder *Urtica pustulata*, oder *L. canadensis*, sind ebenfalls noch keine zuverlässigen Resultate bekannt geworden.

In Sibirien wird die Faser der *U. cannabina*, auf den Südseeinseln die der *U. argentea* und in Japan die der *U. japonica* für textile Zwecke benutzt.

Eine andere in Indien und China hin und wieder angewandte äusserst feste Faser liefert die *U. heterophylla* oder „Nilgherry“-Nessel, auch „Horu Surat“, „Herpah“ oder „Serpah“ und „Theng-Ma“ in China genannt. Diese bemerkenswerthe Faser, welche im Ansehen eine gewisse Aehnlichkeit mit Wolle zeigt, wird bis jetzt nur in geringer Menge producirt, da ihre Abscheidung ganz besondere Schwierigkeit hat, verursacht durch die bedenkliche Entzündung der Haut, welche die Berührung der langen Brennborsten, mit welchen diese Nessel besetzt ist, hervorbringt und welche ungleich heftiger ist als jene, welche durch die europäischen Brennnesseln verursacht wird. Um diese Wirkung etwas abzuschwächen, kochen die Bewohner der Nilgherries die Pflanze vor der Verarbeitung.

Von ungleich grösserer Wichtigkeit als die vorhergehenden sind aber die Bastfasern mehrerer ostasiatischer Böhmeriaarten, welche, ebenfalls den Utriceen angehörend, sich durch ihre ausserordentliche Festigkeit und ihren seideartigen Glanz auszeichnen und schon seit einigen Jahren, wie wohl kaum eine andere Fasergattung, das Interesse der Techniker auf sich gezogen haben. Es soll daher dieser Gegenstand hier etwas ausführlicher besprochen und die wichtigsten hierüber bekannt gewordenen Thatsachen angeführt werden.

Chinagrass, Rhea, Ramie.

Schon seit geraumer Zeit wusste man, dass in China eine besonders werthvolle Pflanzenfaser in grosser Menge erzeugt wird, welche dort den Namen „Chu-Ma“ führt, doch konnte man über deren Ursprung lange keinen sicheren Aufschluss erhalten. Vor etwa 25 Jahren fing man an kleine Quantitäten derselben sowie ein daraus erzeugtes sehr feines Gewebe zu exportiren und es wurden diese Artikel im Handel allmälig unter dem Namen „Chinagrass“ [1]) und „Grass cloth“ bekannt. Inzwischen lernte man denn auch die Pflanze selbst, welche diese Faser liefert, kennen und es stellte sich heraus, dass diese eine Nesselart, die schon lange bekannte *Böhmeria nivea Gaud.* ist welche, über das ganze tropische östliche Asien verbreitet, in vielen Gegenden schon seit den ältesten Zeiten, wenn auch in weniger vollkommener Weise wie in

[1]) Die Einführung dieses unpassenden Namens rührt aus der Zeit her, wo der Ursprung dieser Faser noch unbekannt war.

China benutzt wird. In China, wo die Cultur dieser Pflanze zur Zeit noch weitaus die grösste Bedeutung hat, wird sie hauptsälich in den dem Yang tse Kiang südlich gelegenen Provinzen angebaut. Ebenso in Japan, wo die Faser „Tsjo“ oder „Istscho Karao“ genannt wird. In Indien ist dieselbe in den nördlichen Provinzen Bengalens, in Rungpore und Dinagepore, als „Kunkhura“ bekannt und wird sie hier hauptsächlich zu Fischernetzen verwendet, ferner in Assam, wo sie „Rhea“ genannt wird, und erstreckt sich von hieraus das Vorkommen südlich über Birma und Siam bis nach den Sundainseln, wo die Faser die Namen „Ramie“ und „Caloi“ führt.

Neben *Böhmeria nivea* wird auch *B. tenacissima Gaud.* (*B. utilis Bl.*, *Urtica tenacissima Roxb.*) als Rhea- oder Ramiefaser liefernd angeführt, doch ist diese nach Miquel [1]) nur eine Abart der vorhergehenden und unterscheidet sich von jener dadurch, dass die Unterseite der Blätter nicht wie bei *B. nivea* weiss ist. Nach Junghuhn soll auch *B. sanguinea* auf Java Ramie liefern, und im nördlichen Indien wird in den Gebirgsthälern von Sikkim, Nepal etc. aus den Stengeln der „Puha“ oder „Puah“ *B. puya* oder *B. fructescens*, welche dort in grosser Menge wild wächst, eine der vorhergehenden sehr ähnliche Faser gewonnen.

Im äusseren Habitus zeigen die Böhmeriaarten grosse Aehnlichkeit mit der Brennnessel, doch fehlen die Brennborsten. Sie sind perennirend und im wilden Zustand baum- oder strauchartige holzige Gewächse von ansehnlicher Höhe.

In China verwendet man auf den Anbau der Böhmeria ganz besondere Sorgfalt, da hiervon erfahrungsmässig die Güte der Faser sehr abhängig ist. Es ist von Wichtigkeit, dass der Boden die richtige Beschaffenheit hat, entsprechend gedüngt und durch häufiges Umhacken in lockerem Zustand erhalten wird. Hohe Temperatur, Feuchtigkeit und mässiger Schatten sind der Entwickelung langer faserreicher Stengel besonders günstig.

Obschon die Fortpflanzung durch Samen keine Schwierigkeit bietet, so zieht man doch im Allgemeinen vor, dieselbe durch Wurzelableger zu erzielen, da dieser Weg schneller zum Ziel führt. In den ersten Jahren fördert man durch geeignete Behandlung die kräftige Entwickelung der Wurzelstöcke, aus welchen dann im zweiten oder dritten Jahre eine Auzahl, gewöhnlich 10 bis 12, Schösslinge hervortreiben, welche in wenigen Monaten eine Höhe von 2 bis 3 m erreichen, und sobald sie anfangen unten braun zu werden, für das Einsammeln reif sind. Ein weiterer Nachwuchs von jungen Stengeln liefert nach kurzer Zeit eine zweite und eine dritte, in manchen Gegenden sogar eine vierte und fünfte Ernte im selben Jahre. Solche Pflanzungen

1) Miquel, Flora van Neederl. Indië.

geben bei geeigneter Behandlung des Bodens während einer Reihe von Jahren einen sich gleichbleibenden und ausserordentlich reichen Ertrag.

Um die Faser abzuscheiden, werden in China die von den Blättern befreiten Stengel, entweder im ganzen Zustand oder nachdem sie vorher gespalten, durch sorgfältiges Schaben von den äusseren Rindenlagen befreit, so dass dadurch die eigentliche Bastschicht blossgelegt wird. Die so vorbereiteten Stengel werden hierauf einige Tage der Sonne ausgesetzt und dann nach starkem Morgenthau in noch feuchtem Zustand die eigentliche Bastschicht mit grosser Sorgfalt vom holzigen Kerne abgezogen und endlich getrocknet. In manchen Gegenden wird die Bastschicht sofort nach der Entfernung der äusseren Rindenlagen abgezogen und mit kochendem Wasser behandelt, um sie zu erweichen und die löslichen Bestandtheile möglichst zu entfernen.

Das sogenannte indo-chinesische Verfahren, nach welchem die Faser in den von der indischen Regierung angelegten Rheapflanzungen in Assam und einigen anderen Gegenden in Indien zubereitet wird, weicht von dem vorhergehenden etwas ab und besteht im Folgenden.

Nachdem die Blätter abgestreift, werden die Stengel abgeschnitten; der Arbeiter fasst nun den Stengel in der Mitte mit beiden Händen, bricht den inneren holzigen Theil durch und zieht dann von der Bruchstelle aus den Bast vollständig und ohne Schwierigkeit nach beiden Richtungen hin ab. Die so erhaltenen Rindenstreifen werden für kurze Zeit in Wasser gelegt, dann mit dem einen Ende an einem Haken befestigt und indem der Arbeiter den Daumen unter starker Pressung an der inneren Seite hinwegzieht, wird die äussere Rinde abgestossen. Durch Schaben mit einem stumpfen Messer wird hierauf die innere grüne Haut (Collenchym- und Parenchymschicht) sowie die Cambiumschicht entfernt und so die eigentliche Bastschicht im reinen Zustand erhalten. Gewöhnlich wird diese dann noch für einige Nächte auf Grasboden ausgelegt, um dadurch eine hellere Farbe zu erzielen.

Die auf diese Weise abgeschiedene Faser ist im Handel unter dem unpassenden Namen „Chinagrass“ bekannt und es wurden von derselben in den letzten Jahren beträchtliche Mengen, besonders aus China (die jährliche Ausfuhr von Hankow und Schanghay beträgt circa 3 500 000 Kg), ausgeführt. Java und Indien lieferten bis jetzt nur geringe Mengen.

Die aus Indien eingeführte „Rhea“ ist die rohe noch mit den äusseren Rindenelementen bedeckte Bastrinde, welche durch einfaches Abziehen von den Stengeln und Trocknen erhalten wird.

Der chinesische Handelsartikel (Chinagrass) erscheint gewöhnlich in der Form von fast farblosen, häufiger gelblich oder durch noch anhängende chlorophyllführende Parenchymzellen grünlich gefärbten 0·5 bis 2·0 m langen faserigen Strängen, welche stellenweise noch die zusammenhängende Bastschicht von circa 0·25 mm Dicke erkennen lassen. Mit Ausnahme der ausserordentlichen Festigkeit macht sich in diesem

Zustande der Rohfaser keine der anderen werthvollen Qualitäten bemerkbar. Der hohe Seideglanz, Geschmeidigkeit und die ausserordentliche Länge (bis zu 22 cm, siehe Tabelle S. 25) der diesen Bast zusammensetzenden Faserzellen kommen erst bei weiterer Verarbeitung zum Vorschein.

In diesem rohen Zustand liefert dieser Bast ein vortreffliches Material für feinere Seilerarbeiten, seines hohen Preises halber kann jedoch nur in seltenen Fällen zu diesem Zweck Anwendung davon gemacht werden und daher wird weitaus die Hauptmenge in der Weberei verwendet.

Um den Bast jedoch für diesen Zweck geeignet zu erhalten, muss derselbe einen besondern Aufbereitungsprocess durchmachen. In China, wo man, wie schon erwähnt, seit langer Zeit diese Faser zur Erzeugung von allerlei Geweben benutzt, wird die rohe Bastfaser durch ein eigenthümliches Verfahren aufgeschlossen und in feine Fasern zerlegt; dieses besteht im Wesentlichen in einer Behandlung mit Aschenlauge und Seifenlösung.

Noch unbekannt mit diesem Verfahren bemühte man sich in Europa anfangs vergebens diese Faser für feinere Gewebe verwendbar zu machen und wie es scheint gelang es zuerst John H. Dickson in England (1862) und einige Zeit nachher Mallard & Bouneaud in Lille dieses Ziel zu erreichen. Nach dem von diesen benutzten Verfahren wurde die rohe Faser in etwa 5 cm lange Stücke geschnitten und dann mit Oel und Alkalilauge behandelt. Es ist dieses also im Grund genommen derselbe Process wie der chinesische. Nach Mallard & Bouneaud verliert die rohe Faser 25 p. C. von ihrem Gewichte. Seitdem hat man dieses Verfahren noch weiter verbessert und wird jetzt an verschiedenen Orten, besonders in Bradford, Rouen, Chemnitz und Oldenburg, die Böhmeriafaser so zubereitet und fast ausschliesslich zur Erzeugung einer gewissen Classe seideglänzender Damenkleiderstoffe verwendet.

Früher nannte man die so aufgeschlossene Faser cottonisirte Rhea oder Ramie, nachdem man jedoch inzwischen gelernt hat, die rohe Faser in ihrer ganzen Länge so aufzubereiten und auf Flachsmaschinen anstatt wie früher auf Baumwollenmaschinen zu verspinnen, kam dieser Namen als unpassend allmälig ausser Gebrauch und man nennt die Faser gegenwärtig gewöhnlich gebleichtes Chinagrass, Rhea oder Ramie.

In diesem Zustande ist die Böhmeriafaser von blendend weisser Farbe, stark seideartigem Glanz und ausnehmender Reinheit; sie besteht in Wirklichkeit aus den isolirten äusserst langen Bastzellen in fast vollkommen erhaltenem Zustand. Sie übertrifft alle anderen Pflanzenfasern an Schönheit und angeblich wird ihre Festigkeit nur durch die der Marsdeniafaser (Yercum oder Jetee) übertroffen.

Das seiner ausserordentlichen Feinheit halber berühmte chinesische *grass cloth* wird aus den ungesponnenen durch ein Klebmittel endweise an aneinander gefügten Bastfasern gewoben; also ganz in derselben Weise wie ähnliche auf Manila aus der Musa- und Ananasfaser erzeugte Gewebe.

Der Umstand, dass die Böhmeria, welche diese mit so werthvollen Eigenschaften ausgestattete Pflanzenfaser liefert, obgleich eine tropische Pflanze, auch in der gemässigten Zone gedeiht, ja selbst in Mitteleuropa noch fortkommt, hat zu den übertriebensten Erwartungen Veranlassung gegeben und man hat ernstlich davon gesprochen, den Anbau derselben allgemein einzuführen. Man hat denn auch allenthalben Culturversuche angestellt, aber trotz der in diesem Betreff vielfach gemachten günstigen Angaben haben genauere Nachforschungen ergeben, dass der Anbau der Böhmeria sich nur in tropischen und subtropischen Ländern mit Erfolg betreiben lässt und dass hier bei richtiger Wahl des Bodens und unter entsprechenden klimatischen Verhältnissen der Ertrag ein äusserst lohnender ist. Die in der gemässigten Zone angestellten Versuche haben dagegen nicht immer gleich günstige Resultate geliefert und noch viel weniger lässt sich in den nördlicher gelegenen Ländern ein praktischer Erfolg erwarten; denn während in den tropischen Regionen 3 bis 5 Ernten im Jahre erzielt werden, erreicht in den nördlichen kaum eine ihre volle Entwickelung.

Im Laufe der letzten Jahre wurden Culturversuche mit der *B. nivea* in Algier, Südfrankreich, Südrussland (Wolgagegend) und mit besonders günstigem Erfolg am unteren Mississippi und in Californien ausgeführt. Ausserdem hat schon seit einer Reihe von Jahren die indische Regierung die Einführung und Verbreitung der Böhmeriacultur in Indien mit besonderm Interesse verfolgt und zu diesem Zwecke Musterpflanzungen in Assam und anderen Gegenden anlegen lassen, welche dem Beweis geliefert haben, dass dort ohne Schwierigkeit enorme Quantitäten der Faser producirt werden können. Trotz dieser günstigen Resultate blieb es aber bis jetzt bei diesen Versuchen und ist die Ausfuhr von Rheafasern aus Indien zur Zeit noch ohne grosse Bedeutung. Der Grund ist lediglich in der Schwierigkeit der Abscheidung der Faser von den Stengeln zu suchen; denn es ist leicht verständlich, dass so lange die Erzeugung dieser Faser auf den oben erwähnten mühsamen Operationen beruht, eine erhebliche Steigerung oder Verbreitung der Production nicht erreicht werden kann. Nur in wenigen Ländern lassen sich so ausreichende und billige Arbeitskräfte wie in China und Java zu diesem Zweck in Anwendung bringen, und fehlt es auch an denselben gerade in jenen Gegenden Indiens, welche der Entwickelung der Pflanze selbst besonders günstig sind und wo der Menge des disponibeln Landes halber die Culturversuche angestellt wurden.

Es wird mit Bestimmtheit versichert, dass die bei der Aufbereitung von Jute, Sunn und anderen ähnlichen ostasiatischen Pflanzenfasern üblichen Methoden für die Böhmeria nicht anwendbar sind und dass nur rein mechanische Mittel sich in diesem Falle zur Geltung bringen lassen.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend hatte die indische Regierung bereits Anfangs 1870 zwei ansehnliche Preise von 5000 Pf. St. und 2000 Pf. St. ausgeschrieben für die Erfindung von Maschinen, welche die Abscheidung der Bastfaser in befriedigender Weise verrichten. Nachdem der Termin für ein weiteres Jahr verlängert, wurden 1872 32 Maschinen angemeldet, von welchen jedoch nur eine (von J. Greig in Edinburg) erschien, als die Prüfungsversuche in Saharunpore stattfinden sollten. Die Leistung dieser Maschine war jedoch nicht befriedigend und ist somit die gestellte Preisaufgabe ungelöst geblieben [1]).

Erst in neuerer Zeit scheint man der Lösung dieses schwierigen Problems etwas näher gerückt zu sein und es wurde kürzlich in der „New York Times" mitgetheilt, dass man in Amerika nach vielen vergeblichen Versuchen endlich eine Maschine construirt habe, welche die Aufbereitung der grünen Stengel in sehr befriedigender Weise ausführe. Mit zwanzig Pferdekräften arbeitend soll dieselbe täglich circa 1000 Kg Faser erzeugen. Durch dieses Resultat sei nun der Erfolg der Ramiepflanzungen in Louisiana gesichert, um so mehr, da der Ertrag dort ein sehr günstiger ist, indem ein Acre Land bei dreimaligem Einsammeln der Stengel 600 bis 1000 Kg Faser im Jahre liefern soll.

Ebenso hat H. Grothe [2]) über eine Maschine berichtet, welche für den gleichen Zweck construirt wurde. Diese arbeitet in der Weise, dass die durch vorhergehende Behandlung mit Sodalösung erweichten Stengel einzeln in die Maschine eingeführt und hier durch geeignete Vorrichtungen zuerst die Oberhaut und Parenchymschicht und darauffolgend in einem anderen Theil der Maschine die Bastschicht für sich vom Holzkern abgelöst wird.

Um nun die in den letzten Jahren in der Construction solcher Maschinen gemachten Fortschritte zu erproben, beabsichtigt man in der nächsten Zeit eine Ausstellung resp. Prüfung und zwar dieses Mal in England zu veranstalten. Die indische Regierung wird für diesen Zweck das nöthige Rohmaterial, grüne Stengel aus Frankreich und Algier und trockne Stengel aus Indien, liefern; doch liegt es nicht in der Absicht, bei dieser Gelegenheit Preise auszusetzen.

Die Rinde der Böhmeriastengel ist wie die aller ähnlichen Pflanzen

[1]) In Anbetracht der bedeutenden Unkosten, welche dem Bewerber verursacht wurden, leistete die Regierung eine Entschädigung von 1500 Pfd. Sterl. Report on the Preparation and Use of Rheea fibre by J. Forbes Watson. London 1875. [2]) Grothe, Dingl. pol. J. CCXIV, 282.

aus mehreren, verschiedene Lagen bildenden histologischen Elementen zusammengesetzt. Unter der Oberhaut liegt zunächst eine Collenchymschicht und unter dieser die Parenchymschicht. Dieser folgt dann die besonders stark entwickelte eigentliche Bastschicht und hierauf endlich das Cambium, welches sich an den Holzkörper anschliesst. Dieser Holzkörper ist wie bei allen perennirenden Pflanzen stark ausgebildet, und obschon einen ansehnlichen Markkern einschliessend, besitzt derselbe eine beträchtliche Festigkeit. Dieser letztere Umstand bedingt, dass bei der Verarbeitung der Stengel der Holzkern im ganzen Zustand abgeschieden wird und dieses nicht etwa in ähnlicher Weise wie bei Flachs und Hanf durch die Operation des Brechens geschehen kann.

Obgleich im frischen Zustand sich die Rinde ohne grosse Schwierigkeit von den Stengeln abziehen lässt, so bleibt dieses doch immer eine umständliche und kostspielige Operation, wenn dieselbe durch Handarbeit vollzogen werden soll; es ist daher ein wesentlicher Punkt in den angestrebten Verbesserungen in der Abscheidung der Böhmeriafaser, dass diese Arbeit durch Maschinen verrichtet wird. Von zweitgrösster Wichtigkeit ist die Trennung der Oberhaut, Collenchym- und Parenchymschicht von der eigentlichen Bastschicht und wie es scheint steht in Aussicht, dass sich auch dieses durch Maschinenarbeit ausführen lassen wird. In Nachahmung der chinesischen Aufbereitungsmethode entfernt, wie schon angeführt, die von Grothe erwähnte Maschine diese äusseren werthlosen Rindenschichten vor dem Abschälen der Bastschicht und wird also in diesem Falle das Product in der Form des sogenannten Chinagrases, d. h. als reiner Bast erhalten.

Aber schon allein damit, dass das Abschälen der Stengel durch Maschinen auf billige und schnelle Weise besorgt werden kann, wäre ein wesentlicher Vortheil errungen, denn die so erzeugte noch ganze Bastrinde würde dann der aus Indien ausgeführten Rheafaser gleichen und wie diese ohne grosse Schwierigkeit weiter verarbeitet werden können.

Die ziemlich allgemein verbreitete Meinung, dass sich die Böhmeriafaser nicht durch ein Röstverfahren abscheiden lasse, scheint auf der Erfahrung zu beruhen, dass durch die Wirkung des Röstens die Abscheidung der Faser nicht wesentlich erleichtert und ausserdem hierdurch die Qualität derselben leicht wesentlich beeinträchtigt wird.

Setzt man Böhmeriastengel mit Wasser übergossen einer Temperatur von 25 bis 30° aus, so treten nach kurzer Zeit Gährungserscheinungen ein, welche bei Anwendung von noch frischem Material ganz dieselben sind wie bei der Warmwasserröste des Flachses; verbreitet sich hierbei unter anderem derselbe charakteristische höchst unangenehme Geruch. Bei gleicher Behandlung getrockneter indischer oder französischer Stengel macht sich statt dessen der Geruch nach Buttersäure bemerklich.

Je nach dem Grade der Entwickelung der Stengel wird durch diesen Process die Rinde mehr oder weniger schnell erweicht und besonders bei jungen Stengeln zerfällt sie nach kurzer Zeit schon bei leichter Berührung in eine faserige Masse. Es hat den Anschein, dass bei Anwendung der Wasserröste die Intercellularsubstanz, welche die Bastzellen der Böhmeriarinde zusammenhält, auffallend leicht angegriffen und gelöst wird, was zur Folge hat, dass beim darauffolgenden Abstreifen der Rinde sich die Bastschicht zu einer feinfaserigen Masse zertheilt, welche sich mit den übrigen weniger angegriffenen äusseren Rindenelementen derartig verwirrt, dass die weitere Reinigung der Faser dadurch besonders erschwert wird. Es schliesst dieses jedoch nicht aus, dass bei entsprechender Vorsicht die Wasserröste in Anwendung gebracht werden kann und es spricht hierfür die allerdings vereinzelte Thatsache, dass auf Sumatra die Böhmeriafaser mittelst einer Wasserröstmethode abgeschieden wird.

Vor einigen Jahren machte Th. Moerman in Gent[1]) darauf aufmerksam, dass sein verbessertes Röstverfahren auch für die Verarbeitung der Böhmeriastengel mit besonders günstigem Erfolg anwendbar sei. Dieses Verfahren ist im Grunde genommen eine Warmwasserröste und soll ähnlich wie diese in gemauerten Cisternen ausgeführt werden, welche durch Dampf erwärmt werden können. Das Wesen der von Moerman eingeführten Verbesserung soll aber darin bestehen, dass dem Röstwasser eine minimale Quantität ($^1/_2$ bis 1 p. C. des zu röstenden Materials) einer Lösung eines Polysulfides (erhalten durch Kochen von Schwefel mit Soda, Kalk oder *argile* (!) sowie eine gewisse Menge sehr feingepulverter Steinkohle zugesetzt wird. Hierdurch sollen nicht allein die unangenehm riechenden Producte absorbirt und zersetzt werden, sondern überhaupt der Verlauf der Operation viel leichter zu reguliren sein, als dieses bei dem gewöhnlichen Verfahren der Fall ist. Moerman's Erklärung ist offenbar ganz unzulässig und wenn auch zugegeben werden mag, dass die Gegenwart alkalischer Substanzen einen gewissen günstigen Einfluss ausübt, so ist dieses doch wohl kaum von so geringen Mengen zu erwarten und noch viel unverständlicher bleibt die Wirkung einer Substanz wie gepulverte Steinkohle.

Es wurde schon gelegentlich bemerkt, dass die Böhmeriafaser trotz ihrer vortrefflichen Eigenschaften nur sehr allmälig Eingang in der europäischen Textilindustrie gefunden hat und in Wirklichkeit hat sie nur erst in den letzten zehn Jahren einige Bedeutung erlangt, indem sie fast ausschliesslich zur Erzeugung gewisser seideartig glänzender Damenstoffe benutzt wurde. Ganz in neuerer Zeit scheinen nun aber diese Stoffe aus der Mode gekommen zu sein und wurde deren Fabrikation daher fast gänzlich aufgegeben. In Folge dessen haben sich

[1]) Th. Moerman, La Ramie. S. 82. Gand 1871.

grosse Vorräthe von Chinagrass an den Importplätzen angehäuft, welche einer anderweitigen Verwendung harren. Selbst bei den nunmehr sehr ermässigten Preisen hat sich aber bis jetzt eine solche noch nicht gefunden. Es ist dieses jedenfalls eine Thatsache, welche in Anbetracht der ausgedehnten Culturversuche, welche zur Zeit im Gange sind, einige Beachtung verdient.

Bei der bis jetzt üblichen Vorbereitung des Böhmeriabastes zum Verspinnen bringt es der Process mit sich, dass der Bast durch gänzliche Entfernung des intercellularen Bindemittels vollständig in seine Zellenelemente zerlegt wird und so eine Faser resultirt, welche nach Umständen auf Baumwollen-, Wollen- oder Flachsspinnmaschinen versponnen werden kann, allein die aus solchen Gespinnsten angefertigten Gewebe haben einen eigenthümlichen rauhen Charakter und haben daher bis jetzt, mit Ausnahme der erwähnten Gattung, keinen rechten Anklang gefunden.

Es werden gegenwärtig vielfach Versuche gemacht, den rohen Bast in eine flachsähnliche Faser zu verwandeln, also in der Zerfaserung auf halbem Wege stehen zu bleiben und so zunächst ein Material zu erzielen, welches sich zur Erzeugung einer Art Leinwand eignen würde.

An eine Verwendung der Böhmeriafaser in dieser Richtung kann aber wohl kaum ernstlich gedacht werden, so lange der Preisunterschied zu Gunsten des Flachses noch ein so erheblicher ist. Der Umstand, dass bei der Zubereitung der Böhmeriafaser zum Spinnen gegen 25 p. C. verloren gehen, erhöht den Preis derselben sehr beträchtlich, so dass sie unter den gegenwärtigen Verhältnissen theurer als gewöhnlicher Flachs und fast ebenso theuer als der feinste Courtrayflachs zu stehen kommt.

Es dürfte hier am Orte sein daran zu erinnern, dass die isolirte Faserzelle der Böhmeriafaser ungleich dicker [1]), als die des Flachses oder Hanfes ist und also wohl nie die Geschmeidigkeit und Weiche der letzteren haben kann, ein Umstand, der sich auch schon an den bis jetzt aus Chinagrass erzeugten Stoffen bemerklich gemacht hat und es wird denselben allgemein der Vorwurf gemacht, dass sie in Folge dessen allzuleicht faltig werden.

Durch Hrn. Dr. Forbes Watson, Director des indischen Museums in London, wurde der Verfasser in den Stand gesetzt, einige Versuche mit den Stengeln der *Böhmeria nivea* anzustellen und mögen hier die bei dieser Gelegenheit ausgeführten Bestimmungen des Gehaltes an Bastfaser kurz erwähnt werden. Die untersuchten Stengel waren

1) S. Wiesner's Tabelle S. 25; nach Forbes Watson (l. c.) soll dagegen die Dicke der isolirten Böhmeriafaser geringer als die der Flachs- und Hanffaser sein.

theils trocken aus Indien und Südfrankreich (Vaucluse), theils ganz frische in England gewachsene.

Die Stengel von Indien	hatten eine Länge	von 190 cm und unten eine Dicke von 14 mm,
„ „ „ Südfrankreich	„ „ „	von 190 cm und unten eine Dicke von 14 mm,
„ „ „ England	„ „ „	von 120 cm und unten eine Dicke von 12 mm.

Die frischen englischen Stengel enthielten 75·4 p. C. Wasser. Im lufttrocknen Zustande enthielten die drei Sorten ganz übereinstimmend 12 p. C. Wasser. Nach dem Kochen mit Wasser liess sich die Rinde leicht vom Holzkern abschälen und wurden so folgende Mengen der bei 105⁰ getrockneten Rinde erhalten:

Die indischen Stengel lieferten . . .	22·4 p. C.
„ französischen „ „ . . .	21·0 „
„ englischen „ „ . . .	20·1 „

Durch Maceration der trockenen Rinde mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium wurde dieselbe hinreichend erweicht, um die Bastschicht von der Epidermis und dem Colenchymgewebe vollständig trennen zu können und lieferten so die verschiedenen Sorten auf lufttrockne Substanz (mit 12 p. C. Wasser) berechnete Mengen von:

	reiner Bastfaser	Epidermis u. Colenchym
die indischen Stengel	12·2	3·4
„ französischen „	12·0	3.4
„ englischen „	9·7	4·5

Die beiden im Handel vorkommenden Sorten von Böhmeriafasern, das Chinagrass aus China und die sogenannte Rheea oder Rheafibre enthalten folgende Bestandtheile:

	Chinagrass	Rhea
Asche	2·87	5·63
Wasser	9·05	10·15
Wasserextract	6·47	10·34
Fett und Wachs	0·21	0·59
Cellulose	78·07	66·22
Intercellularsubstanz u. pectoseartige Körper, aus dem Verluste bestimmt	6·10	12·70

Jute.

Mit dem Namen „Jute“ (spr. Dschuut) bezeichnet man jetzt fast allgemein die Bastfaser einiger indischen Corchorusarten, welche, der Familie der Tiliaceen angehörend, sich wie die naheverwandte Linde durch ihren Bastreichthum auszeichnen. Schon seit den ältesten Zeiten bildet diese Faser neben der Baumwolle weitaus die wichtigste Textilfaser in Indien und nimmt dort so ziemlich denselben Rang ein wie der Flachs und Hanf in Europa.

Die Hauptmenge der im Handel vorkommenden Jute liefern *Corchorus olitorius* und *C. capsularis* und obschon diese sowie andere Corchorusarten (*C. fuscus*, *C. fascicularis*, *C. trilocularis* und *C. decemangulatus* liefern ebenfalls Jute, sind aber von untergeordneter Bedeutung) über ganz Indien verbreitet sind und sich häufig wildwachsend finden, so war bis vor Kurzem die Erzeugung der Jutefaser fast allein auf Bengalen beschränkt. Von hier aus wurde nicht allein der Export nach Europa und Amerika, sondern auch der Bedarf in Bombay und dem übrigen Indien gedeckt. Als Gemüsepflanzen fanden dagegen diese Corchorusarten von jeher eine viel verbreitetere Verwendung und es werden fast überall in Indien die Blätter und jungen Schösslinge unter dem Namen „Nalita“ als Gemüse so benutzt. Ebenso wird in Syrien und Aegypten *C. olitorius* schon seit den ältesten Zeiten für den gleichen Zweck cultivirt und von den älteren Schriftstellern als *Olus judaicum* oft erwähnt.

In China, wo diese Pflanze ebenfalls der Faser halber angebaut wird, heisst dieselbe „Oi-ma“ und auf den Sundainseln „Rami tsjina“. In neuerer Zeit hat man versuchsweise die Jute auch in Algier und mit besonders gutem Erfolg am unteren Mississippi angebaut.

Der Name Jute kam erst gegen Ende des vorigen und Anfang dieses Jahrhunderts in Gebrauch, ohne dass jedoch mit Sicherheit der Ursprung desselben angegeben werden kann. In Bengalen, dem hauptsächlichsten Productionslande, führt diese Faser noch heute fast allgemein den vom Sanskrit „patte“ abgeleiteten Namen „Pát“; im östlichen Bengalen wird auch häufig der Name „Koshtá“ gebraucht. Ausserdem führt derselbe in den verschiedenen Gegenden Indiens noch eine grosse Anzahl anderer einheimischer Namen.

Dr. Forbes Royle sprach die Meinung aus, dass der Name Jute von dem Bengaliwort „chat“ oder „chati“ (Segeltuch, Packtuch), Sanskrit „chat“ (bedecken), herrührt. Neuerdings wurde von Hem Chunder-Kerr [1]) darauf aufmerksam gemacht, dass allem Anscheine nach der

[1]) Hem Chunder Kerr, Report on the Cultivation of, and Trade in, Jute in Bengalen. London 1874.

Name Jute von Dr. Roxburgh eingeführt wurde zur Zeit als er im botanischen Garten zu Sibpur Culturversuche mit dieser Faserpflanze anstellte. Die dort beschäftigten Gärtner waren fast ausschliesslich Eingeborene von Orissa, wo die Jute den Namen „jhont" und „jhot" führt und ist es daher wahrscheinlich, dass diesem Umstand die Einführung des Namens Jute ihren Ursprung verdankt.

Mit der in den letzten Jahren so ausserordentlich zunehmenden Verwendung der Jute in Europa und Amerika verbreitete sich die Jutecultur in Indien immer mehr und mehr und zwar auch in Gegenden, wo früher keine Jute zum Zweck der Fasergewinnung gepflanzt wurde. Da es an passendem Boden nicht fehlt, so können dort in Wirklichkeit unerschöpfliche Mengen dieser Faser producirt werden.

Obschon in der letzten Zeit sich Gesellschaften gebildet haben, welche sich ausschliesslich mit dem Anbau der Jute im Grossen befassen, so wird doch noch immer die Hauptmenge derselben von indischen Kleinbauern oder Ryots erzeugt und von diesen in ähnlicher Weise wie in Europa der Flachs- und Hanfbau nur als Nebensache betrieben. Sie pflanzen gewöhnlich nur so viel davon als sie ohne fremde Hilfeleistung aufbereiten können.

Die Jutepflanzen gedeihen am besten im tropisch feuchten Klima und verlangen fruchtbaren Boden, wie er sich besonders an den zeitweise überschwemmten Flussufern findet, doch soll die beste Qualität von Jute auf dem etwas höher gelegenen nicht sumpfigen Boden producirt werden. Da der Boden durch die Jutepflanzungen sehr erschöpft wird, muss durch geeignete Düngung nachgeholfen werden und ist es zweckmässig, den Anbau in entsprechender Fruchtfolge zu betreiben.

Die Jute liefernden Corchorusarten sind einjährige Pflanzen, welche gewöhnlich im März oder April mit Eintritt der Regenzeit in den gehörig vorbereiteten Boden gesäet werden. Es macht sich auch bei der Jute die bei Flachs, Hanf und anderen ähnlichen einjährigen bastliefernden Pflanzen gemachte Erfahrung geltend, dass mit Eintritt der Samenreife die Qualität der Bastfaser sehr beträchtlich abnimmt, indem dieselbe in dieser Periode sich mehr und mehr verholzt und dadurch an Geschmeidigkeit und Festigkeit verliert. Bei der Jute scheint diese Verholzung der Bastfaser besonders frühzeitig einzutreten. Gewöhnlich wird im August, noch ehe die Samen zur Reife gelangt sind und die Stengel nun eine Höhe von etwa $3^1/_2$ m und unten eine Dicke von circa 2 cm erreicht haben, mit der Ernte begonnen.

Zuweilen werden die Stengel schon vor oder während der Blüthe eingesammelt, um eine feinere und geschmeidigere Faser zu erzielen. Da hierdurch der Ertrag wesentlich geringer wird, so wird nur ein sehr kleiner Theil solcher Jute producirt und meistens von den Ryots für den eigenen Gebrauch verwendet. Allzuhäufig findet die Ernte viel zu spät nach bereits eingetretener Fruchtreife statt und zwar einestheils

weil es vor dieser Zeit häufig an den nöthigen Arbeitskräften fehlt, anderentheils aber um die Ausbeute an Faser möglichst zu steigern.

In der Regel bildet die Jutepflanze einfache schlanke und aufrechtstehende mit Blättern besetzte Stengel, welche nur an den Gipfeln eine geringe Verästelung zeigen. Die nahe an der Wurzel abgehauenen von den Blättern und Fruchtkapseln befreieten Stengel werden gewöhnlich im frischen Zustande, zuweilen auch nachdem sie einige Zeit an der Luft gelegen, in lose Bündel gebunden und durch Auflegen von Erdklumpen beschwert, in stehendes oder nur sehr langsam fliessendes Wasser eingesenkt. In 5 bis 6 Tagen oder nach Umständen in 8 bis 10 Tagen ist der Röstprocess beendigt und die Rinde erweicht und leicht ablösbar geworden. Die Bündel werden nun von dem im Wasser stehenden Arbeiter geöffnet nnd die Rinde vom inneren holzigen Kern der Stengel abgestreift. Durch heftiges Hin- und Herbewegen im Wasser werden die äusseren Rindenschichten und unnützen Anhängsel abgelöst und hinweggeschwemmt und so die eigentliche Bastschicht in reinem Zustand erhalten. Durch Schwingen in der Luft von der Hauptmenge des Wassers befreit wird endlich die so erhaltene Faser, auf dem Boden ausgebreitet oder an der Luft aufgehängt, vollends getrocknet.

Durch diese einfache Behandlungsweise ist der Jutebast nicht allein vollständig abgeschieden, sondern es ist durch diese Wasserröste Alles bis auf die Bastfaserbündel entfernt, welche nun eine mehr oder weniger feine, lose, zusammenhängende, faserige Masse bilden und so ohne weitere Zubereitung die Jute des Handels liefern. Es verdient angeführt zu werden, dass nur bei der Zubereitung der für den Exporthandel bestimmten Jute der Röstprocess bis zu einem so hohen Grad der Zerfaserung des Bastgewebes getrieben wird, um die Faser möglichst feinfaserig, rein und von heller Farbe zu erhalten und ihr das herkömmliche Ansehen zu geben. Die Eingeborenen wissen aber recht wohl, dass dieses auf Kosten der Festigkeit der Faser geschieht und für den eigenen Gebrauch rösten sie daher die Stengel viel weniger. Sie geben dem so erhaltenen unansehnlichen und dunkler gefärbten Product seiner grösseren Festigkeit halber mit Recht den Vorzug.

Diese Erfahrung in Zusammenhang mit der schon oben gemachten Bemerkung über die Abhängigkeit der Qualität der Jutefaser von dem Entwickelungsgrad der Pflanze machen die ausserordentliche Verschiedenheit erklärlich, welche die zahlreichen Jutesorten zeigen; es treten hier offenbar dieselben Schwierigkeiten auf wie sie bei der Flachs- und Hanfbereitung nur allzubekannt sind [1]).

[1]) Es ist wohl mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass die in der Flachsbereitung gemachten Verbesserungen sich principiell auch bei der Jute verwenden lassen werden, doch dürfte die Einführung derselben in Indien in der grossen Abneigung gegen alle Neuerungen der Eingeborenen ein unüberwindliches Hinderniss finden.

Die Leichtigkeit aber, mit welcher sich die Jutefaser abscheiden lässt, unterscheidet dieselbe vortheilhaft von allen anderen ähnlichen Pflanzenfasern und zieht man dabei in Betracht, dass der Ertrag ein fünfmal, ja nach einigen Angaben sogar zehnmal so grosser als der von Hanf oder Flachs ist, so wird leicht erklärlich, wie so enorme Mengen dieses Materials ohne Schwierigkeiten producirt werden können.

Die hauptsächlichsten Jutesorten führen folgende indische Handelsnamen: *Uttariyá, Deswál, Desi, Deorá, Náráinganji, Bákrábadí, Bhátial, Karimganji, Mirganji* und *Jangipuri*. Die erstgenannten sind die besseren Sorten.

Die Jute wie sie im Handel vorkommt hat nicht selten eine Länge von über 3 m, doch ist die gewöhnliche Länge circa 2 m und bildet dieselbe aus seitlich lose zusammenhängenden ziemlich feinen Fasern zuammsengesetzte Stränge. Im ganz frischen Zustand zeigt die Jute gewöhnlich nur geringe Färbung und während manche Sorten fast farblos sind, erscheinen andere von gelblicher Farbe; alle nehmen aber mit der Zeit besonders unter dem Einfluss feuchter Luft sehr bald eine dunkle Färbung an, welche sich bis zu einem tiefen Braun steigern kann.

Die unteren Theile des fertigen Jutebastes sind gewöhnlich weniger vollständig zerfasert und lassen noch deutlich die ursprüngliche Form der Bastrinde erkennen. Diese Theile sind meistens von Anfang an schon tief braun gefärbt und zwar rührt diese Färbung dann nicht allein von den noch anhaftenden Resten des theilweise zersetzten Markstrahlengewebes her, sondern es erstreckt sich dieselbe auch auf die Membran der Bastzellen selbst. Diese starkgefärbten und ungeschmeidigen Theile haben gewöhnlich eine Länge von 30 bis 40 cm; sie werden abgehauen und liefern in neuerer Zeit als sogenannte „Jute cuttings“ oder „Jute butts“ einen besonderen Handelsartikel, welcher in der Papierfabrikation Verwendung findet.

Die Jutefaser besitzt einen höheren seidigen Glanz als Flachs oder Hanf, doch steht sie diesem in Betreff der Festigkeit sehr beträchtlich nach. Dieses letztere mag zum Theil auf der sehr ungleichen Verdickung der Zellwandungen, aber wahrscheinlich noch mehr auf der starken Verholzung derselben beruhen.

Unter allen bekannteren Bastfasern giebt die Jutefaser mit schwefelsaurem Anilin die stärkste dunkelgelbe Färbung, doch kann diese Reaction für sich allein nicht dazu dienen, die Jutefaser zu bestimmen, indem noch einige andere ähnliche indische Fasern wie die von *Abelmoschus tetraphyllos* und *Urena sinuata* die gleiche Reaction zeigen und ausserdem die chemisch gebleichte Jute diese Färbung nicht mehr zum Vorschein bringt.

Wie schon erwähnt hat die Jute grosse Neigung sich an der Luft und besonders im feuchten Zustand allmälig dunkler zu färben und es

scheint dieses Verhalten mit einer tiefer gehenden Umänderung der Faser selbst im Zusammenhang zu stehen, wie sich aus der gleichzeitigen Abnahme der Festigkeit zu erkennen giebt. Es mag bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Jute im Verdacht steht, ganz besondere Neigung zu spontaner Verbrennung zu haben und es werden mehrere grosse Feuersbrünste, welche in den Lagerhäusern von London stattgefunden haben, diesem Umstand zugeschrieben. Dass diese Vermuthung nicht ganz unbegründet ist gewinnt einige Wahrscheinlichkeit, wenn man den Umstand in Erwägung zieht, dass die rohe Jutefaser die Eigenschaft besitzt, grosse Mengen Wasser zu absorbiren; denn während nach Wiesner frische fast weisse Jute in trockner Luft nur 6 p. C. Wasser enthält, vermag dieselbe in mit Wasser gesättigter Luft bis zu 23 p. C. und stark gefärbte Sorten sogar 24 p. C. Wasser aufzunehmen. Dass bei in solchem wasserhaltigen Zustand auf Lager gebrachte Jute leicht Erhitzung eintreten kann, ist erklärlich.

Obschon in Indien die Jute seit den ältesten Zeiten in ausgedehnter Weise verwendet wurde, so fand dieselbe doch in Europa nur erst im Laufe der letzten 25 Jahre als Rohmaterial für textile Zwecke Aufnahme. Anfangs beschränkte sich hier die Benutzung ausschliesslich auf die Herstellung grober Gewebe, Sackzeug und dergleichen, welche, wenn auch von etwas feinerer Textur als die schon seit längerer Zeit aus Indien eingeführten Gewebe, die sogenannten „Gunnys", keinen Anspruch darauf machen konnten, eine höhere Verwerthung als die zu Verpackungszwecken zu finden.

Als zur Zeit des Krimkrieges der Mangel an russischem Hanf in England fühlbar wurde, machte man Versuche, denselben durch Jute zu ersetzen und es führten diese bald zu Resultaten, welche günstig genug waren, der Jute für die Zukunft einen wichtigeren Platz in der europäischen Textilindustrie zu sichern. Einen weiteren und sehr erheblichen Impuls erhielt diese neue Industrie hierauf indirect durch den amerikanischen Krieg. Das Ausbleiben der Baumwolle machte es nothwendig, einen Ersatz derselben durch andere Gespinnstfasern aufzusuchen und es gelang in der Folge durch Vervollkommnung der Behandlungsweisen und besonders der Maschinen, die Jute so zu verarbeiten, dass sie von nun an auch für feinere Zwecke benutzt werden konnte. Aber weniger als Ersatzmittel für Baumwolle als vielmehr als gefährlicher Concurrent der Flachs- und Hanffaser erhielt die Jute eine rasch zunehmende industrielle Wichtigkeit, so dass ihre Einfuhr hauptsächlich nach England in den letzten Jahren eine erstaunliche Höhe erreichte, wie aus folgender Tabelle ersichtlich wird:

Finanzjahr		Finanzjahr	
1865—66:	177 071 235 Kg	1869—70:	175 413 225 Kg
1866—67:	93 804 810 „	1870—71:	191 975 526 „
1867—68:	126 537 936 „	1871—72:	317 147 529 „
1868—69:	184 254 636 „	1872—73:	370 040 139 „ [1]

Die ganze Menge der in der letzten Zeit jährlich in Indien producirten Jute wird auf 500 Mill. Kg geschätzt und würde demnach also etwa halb so viel als die auf der ganzen Erde muthmasslich erzeugte Menge Baumwolle ausmachen.

Weitaus der grösste Theil wird in England verarbeitet und es importirt Dundee, welches der Hauptsitz der Juteindustrie geworden ist, allein zwei Fünftel der ganzen Menge.

Zieht man ausserdem in Betracht, dass in Indien selbst sehr grosse Mengen verarbeitet werden und in den letzten Jahren dort grosse Fabriken errichtet wurden, welche zusammen bereits über 1500 Webstühle beschäftigen, so kann man sich leicht einen Begriff machen, von welcher ausserordentlichen Wichtigkeit die Jutecultur für Indien geworden ist.

Obgleich nun die Jute für viele Zwecke vollständig entsprechend ist, so darf doch nicht vergessen werden, dass diese Faser keineswegs als ebenbürtig mit Hanf oder Flachs angesehen werden kann; es ist dies besonders dann zu beachten, wenn Festigkeit und Dauerhaftigkeit Haupterforderniss sind. Dieses gilt zumal in der Verwendung zu gewissen gemischten Geweben, in welchen die feineren Nummern von Jutegarn das Hanf- oder Flachsgarn theilweise ersetzen; in neuerer Zeit werden bedeutende Mengen von Jute für solche Zwecke verbraucht. Die so vielfach lautgewordenen Klagen über die Verschlechterung gewisser Classen von textilen Stoffen scheinen zum Theil ihre Begründung in der immer mehr und mehr zunehmenden Verwendung von Jute zu finden.

Eine andere und ganz specielle Verwendung hat die Jute in der Erzeugung von gemischten Wollen- und Seidenstoffen gefunden. In Folge ihres hohen Glanzes und der Leichtigkeit, mit welcher sie sich färben lässt, ist die Gegenwart der Jutefaser in solchen Stoffen auf den ersten Blick nicht immer leicht wahrnehmbar und besonders bei gerin-

[1]) In diesen Quantitäten sind auch die in den letzten Jahren in zunehmender Menge eingeführten Abfälle („cuttings, butts und rejections") mit eingerechnet, welche beispielsweise im Jahre 1872—73 78 858 903 Kg ausmachten und einen ungefähren Werth von 46 000 Pfd. Sterl. repräsentirten, während der Werth der übrigen 291 181 236 Kg Jute auf 3 772 362 Pfd. Sterl. geschätzt wurde. Ausserdem wurden im selben Jahre 1872—73 noch 15 693 618 Kg nach Amerika und 6 993 426 Kg nach Frankreich eingeführt. Der Gesammtwerth der im Jahre 1872—73 von Calcutta ausgeführten rohen Jute und Jutegewebe betrug über 5 000 000 Pfd. Sterl.

geren Sorten von Seidestoffen tritt sie daher nicht selten als Verfälschungsmittel auf. Dieselben Eigenschaften machen die Jutefaser auch als Substitut für Haare zu Chignons besonders geeignet. Nicht unbedeutende Mengen von Jute werden als Kette in der Teppichfabrikation überhaupt und im gefärbten Zustand für sich allein besonders zu Treppenteppichen verarbeitet.

Die Hauptverwendung bleibt aber immer noch die für Erzeugung gröberer Gewebe, welche zu Sackzeug und überhaupt als Verpackungsmittel gebraucht werden.

Häufig lässt sich bei Jutegeweben und Garnen ein schwacher aber unangenehmer Geruch wahrnehmen, welcher irrthümlich der Jute selbst zugeschrieben wird. Derselbe rührt von dem beim Verspinnen zum Einfetten der Faser verwendeten Fischthran her und verliert sich allmälig beim Gebrauch.

Mit der zunehmenden Vervollkommnung der Jutegespinnste steigerten sich die Anforderungen, diese Producte in einem möglichst vollkommen gebleichten Zustand zu erzeugen, allein die Versuche, welche man in dieser Richtung anstellte, blieben lange erfolglos und die Meinung war daher ziemlich allgemein verbreitet, dass die Jutefaser sich überhaupt künstlich nicht bleichen lasse.

Dass die Bleichung der Jute einige Schwierigkeit macht, kann nicht befremden, wenn man den stark verholzten Zustand und veränderlichen Charakter der Zellenmembran dieser Faser in Betracht zieht. Die Aufgabe des Bleichprocesses ist in diesem Falle, eine nicht unbeträchtliche Menge incrustirender Substanz aus der Zellenmembran zu entfernen, ohne die Cohäsion derselben zu beeinträchtigen. Bleibt die Entfernung derselben unvollsändig, so ist die erzielte Bleichung nur eine vorübergehende und schadet dann mehr als sie nützt, da durch die oberflächliche Einwirkung der angewandten Oxydationsmittel die Neigung, sich zu färben, in den in der Membran zurückgehaltenen incrustirenden Substanzen nur noch vermehrt wird.

Da bei dem Bleichen der Jute für textile Zwecke die Erhaltung der Festigkeit der Faser vor Allem zu beachten ist, so können nur subtile Mittel angewendet werden und es dürfte sich daher für diesen Zweck der intermittirende Process (S. 20) ganz besonders eignen.

Im Laufe der letzten zehn Jahre wurden in England gegen zwanzig Patente auf verschiedene Verfahren zum Bleichen der Jute genommen, allein dieselben enthalten weder im Princip noch im Wesen etwas wesentlich Neues; auch scheint man von denselben kaum eine Anwendung gemacht zu haben.

Erst ganz in neuerer Zeit wurde durch eine Firma in Irland das Patent von W. Hodges (1873, Nro. 1672) aufgenommen; dieses soll seinem Zweck vollkommen entsprechen. Nach diesem Verfahren werden die Jutegespinnste oder Gewebe nach einer vorausgehenden Be-

handlung mit alkalischer Lauge durch eine Lösung von unterchlorsaurer Magnesia und Soda passirt.

Nach einer Analyse von John Hodges[1]) enthält die „Red Seraigunge" genannte Sorte Jute folgende Bestandtheile:

Asche	1·329
Wasser	15·540
Organische Bestandtheile	83·131

Bei 100° getrocknet enthält dieselbe:

Wachs und Fett	0·235
Tannin und in Alkohol lösliche Körper . .	1·135
Zucker und Pectose	2·427
Lösliche stickstoffhaltige Körper	0·512
Unlösliche „ „	2·433
Unorganische Substanzen in der Faser . .	1·010
Fasercellulose (Cellular fibre)	92·248

Der Verfasser erhielt bei der Analyse einiger Jutesorten folgende Resultate:

	Fast farblos	Rehfarben	braune Jute-cuttings
Asche	0·68	—	—
Wasser	9·93	9·64	12·58
Wasserextract	1·03	1·63	3·94
Fett und Wachs	0·39	0·32	0·45
Cellulose	64·24	63·05	61·74
Incrustirende Substanz und pectoseartige Körper, aus dem Verluste bestimmt .	24·41	25·36	21·29

Anhangsweise sind noch einige der Jute ähnliche indische Bastfasern anzuführen, welche zuweilen der Jute beigemengt oder als Jute bezeichnet im Handel vorkommen.

Bastfaser von *Abelmoschus tetraphyllos.*

Diese sowohl als die übrigen Abelmoschusarten liefern wie überhaupt die ganze Familie der Malvaceen einen faserreichen Bast, welcher in Indien der Jute ähnlich zubereitet und verwendet wird und dort unter dem Namen „Rai bhenda" bekannt ist. Diese Faser hat eine Länge von 0·7 m, ist sehr feinfaserig und besitzt eine sehr grosse Aehnlichkeit

[1]) Hodges, Chem. News 1874, 101.

mit Jute; sie ist aber noch mehr wie diese geneigt, eine tiefbraune Farbe anzunehmen, welche von einer Umsetzung der incrustirten Substanzen der Zellenmembran herzurühren scheint und es erklärt dies auch die damit in Zusammenhang stehende Abnahme der Festigkeit. Die Faser von *A. esculentus*, in Indien „Dhenros" genannt, wird zuweilen der Jute beigemengt.

Bastfaser von *Thespesia lampas* und *populnea*.

Diese ebenfalls den Malvaceen angehörenden tropischen Bäume liefern Bast von sehr grosser Festigkeit.

Von *T. lampas* wird in Indien ein viel gebrauchter Bast, welcher ebenfalls „Rai bhenda" oder „Râu bhend" genannt wird, erhalten. Durch länger fortgesetzte Röstung wird daraus ein feines dem Sunn ähnliches Spinnmaterial erzeugt. Diese Faser giebt starke Verholzungsreaction.

T. populnea (Hibiscus populneus L.), ein über die ganze tropische Welt verbreiteter grosser Baum, dessen Bastfaser vorzüglich in Demerara zu Kaffeesäcken verarbeitet wird.

Bastfaser von *Urena sinuata*.

Diese sowie *U. lobata*, ebenfalls den Malvaceen angehörende Pflanzen, finden sich in Indien häufig als Unkraut und liefern die „Tup-Khadia" und „Bun-ochra" genannten Fasern. Beide sind von untergeordneter Bedeutung.

Bastfaser von *Bauhinia Spec.*

Das der Familie der Fabaceen oder Caesalpineen angehörige Geschlecht *Bauhinia* ist reich an Pflanzen, welche nutzbare Bastfaser liefern. In Indien finden diese eine ausgedehnte Anwendung, aber bis jetzt sind sie nur versuchsweise im europäischen Handel vorgekommen. Die am meisten benutzte Faser dieser Gattung ist die *B. racemosa*. Diese besteht aus starkverdickten, wenig gefärbten Bastzellen und enthält ausserdem noch dunkelgefärbtes Parenchymgewebe, welches die rostbraune Farbe der Faser verursacht. Die Bastzellen zeigen keine Verholzungsreaction und damit steht wohl auch die ausserordentliche Festigkeit dieser Faser in Zusammenhang.

Bauhinia vahlii, in Indien „Malao" genannt, ist die merkwürdige Schlingpflanze, welche häufig eine Länge von 300 Fuss erreicht und aus deren Bastrinde die Seile verfertigt sind, mittelst welcher die Hängebrücken über den Jumnafluss construirt sind.

Bastfaser von *Cordia latifolia* etc.

Aus mehreren baum- und strauchartigen Cordiaspecies (Familie der Boraginaceen) wird in Indien Bast gewonnen.

C. latifolia und *C. angustifolia* liefern einen äusserst festen Bast, welcher als solcher benutzt oder durch fortgesetzte Röstung in die „Narwali"-Faser verwandelt zur Verfertigung von groben Geweben, Seilen, Netzen und dergleichen verwendet wird.

Baste.

Die in dieser Gruppe aufzuführenden Pflanzenmaterialien unterscheiden sich von den vorhergehenden nur dadurch, dass sie aus den noch zusammenhängenden Schichten des Bastgewebes bestehen, daher die Bastfaserbündel nicht in isolirter Form auftreten und die faserige Structur derselben weniger in die Augen springt. Der Umstand, dass manche Bastrinden bei der Aufbereitung in feinfaserige Stränge zerlegt werden, wie bei der Jute, während andere bei der gleichen Behandlung zusammenhängende Schichten, wie der Lindenbast, liefern, hat seinen Grund in der verschiedenartigen histologischen Zusammensetzung dieser Gewebeelemente. Diese bringt mit sich, dass in dem einen Falle gewisse die Faserbündel umgebende Elemente durch den Aufbereitungsprocess mehr oder weniger vollständig entfernt und so die Bastfaserbündel isolirt werden, während im anderen Falle die Bastfaserbündel fester oder unmittelbar unter einander verbunden sind und der Zusammenhang derselben durch den Aufbereitungsprocess nicht aufgehoben wird. In einzelnen Fällen kann je nach der Dauer der Operation nach Belieben der Bast in Form von zusammenhängenden Schichten oder als wirkliche Faser erhalten werden und wird von diesem Verhalten bei einigen indischen Bastrinden auch wirklich praktische Anwendung gemacht.

Obgleich von geringerer Bedeutung als die eigentlichen textilen Fasern haben die wirklichen Baste doch eine nicht geringe commercielle Wichtigkeit; dieselben können daher hier nicht mit Stillschweigen übergangen werden.

Die Anwendung beschränkt sich fast ausschliesslich auf die Erzeugung von Matten und ähnlichen Geflechten und es werden zu diesem Zwecke die Bastschichten in mehr oder weniger dicke Bänder gespalten verarbeitet.

Die Bereitungsmethode der Baste ist fast überall die gleiche und besteht einfach darin, dass die abgezogenen Rinden (oder in manchen Fällen die ganzen Stengel oder Stämme) einer Kaltwasserröste unter-

worfen werden, wodurch die Oberhaut und überhaupt die parenchymatischen Gewebeelemente, welche die Aussen- und Mittelrinde, die Cambiumschichten sowie die Bastmarkstrahlen hauptsächlich zusammensetzen, zum grössten Theil zerstört und abgestossen werden.

Lindenbast.

In früheren Zeiten war die Bereitung des Lindenbastes über ganz Europa verbreitet und es scheint derselbe besonders in der vorgeschichtlichen Zeit eines der wichtigsten Pflanzenproducte gewesen zu sein. Nunmehr ist die Production desselben aus Europa fast ganz verdrängt und nur noch auf Russland beschränkt, wo allerdings noch bedeutende Mengen, besonders in der Umgegend von Archangel, erzeugt werden.

Zum Zweck der Gewinnung des Bastes werden die etwa 30 bis 40 cm dicken Bäume im Frühjahr gefällt, zur Zeit, wo die Rinde am saftreichsten und sich daher leicht abschälen lässt. Die Rindenstreifen werden in seichte stehende Gewässer versenkt und verbleiben da mehrere Monate, bis der Röstprocess vollendet ist. Die herausgenommenen Baststreifen werden dann in reinem Wasser gehörig ausgewaschen und zum Trocknen aufgehängt.

Der Lindenbast lässt sich leicht in die einzelnen Jahreslagen spalten und es sind die älteren äusseren Schichten gelblich bis braun gefärbt, während die innersten Lagen gewöhnlich nur wenig gefärbt erscheinen.

In Zusammenhang mit dieser Färbung scheint auch der verschiedenartige Grad von Verholzung zu stehen und giebt schwefelsaures Anilin mit den inneren Lagen nur eine blass citronengelbe Farbe, während dagegen die äusseren sich mit diesem Reagenz intensiv gelb färben.

Im frischen noch unverarbeiteten Zustand ist die Lindenbastrinde besonders reichlich mit Bastmarkstrahlen durchsetzt, welche durch den Röstprocess zerstört werden und so die netzartige poröse Structur des Bastes veranlassen. Ausser diesen parenchymatischen Elementen, welche als Markstrahlen auftreten, finden sich auch in den eigentlichen Zellenbündeln oder Fibrorasalbündeln grosse Mengen solcher dünnwandigen Gewebeelemente, so dass die eigentlichen Bastfaserzellen verhältnissmässig in nur geringer Menge vorhanden sind.

Es ist bemerkenswerth, dass der intercellulare Zusammenhang der Lindenbastfaserzellen ein ungewöhnlich fester ist; nach Wiesner soll es weder durch Anwendung von Chromsäure noch durch starke alkalische Laugen gelingen, die Zellen zu isoliren [1]).

[1]) Durch abwechselnde Behandlung mit verdünnter Bromlösung und verdünntem Ammoniak lässt sich jedoch der Lindenbast ohne Schwierigkeit in seine Zellenelemente zerlegen.

Zuweilen wird auch die Bastrinde der Ulmen *(Ulmus effusa U. campestris)* und nach P. N. Werckha *(les forêts et leurs poduits)* in Russland auch die der Weide und besonders der jungen Birken dem Lindenbast ähnlich zubereitet und verwendet. Der Ulmenbast ist von bräunlicher Farbe und von viel geringerer Festigkeit als der vorhergehende.

Bast von *Broussonetia papyrifera.*

Diese Bastrinde, obgleich nicht Gegenstand des europäischen Handels, verdient besonders deshalb der Erwähnung, weil sie für das östliche Asien das wichtigste Papiermaterial liefert und im zubereiteten Zustand als das sogenannte „Tapa" den Eingeborenen der Südseeinseln besonders früher als fast einziger Bekleidungsstoff diente.

Der Papiermaulbeerbaum erreicht ziemlich bedeutende Dimensionen und seine Rinde lässt sich leicht in grossen zusammenhängenden Schichten ablösen. Durch Schaben mit Muschelschalen von der äusseren Rindenhaut befreit, dann durch Klopfen mit Schlägeln und wiederholtes Waschen mit Wasser von allen losen Theilen gereinigt wird die eigentliche Bastschicht als eine fast farblose, weiche, gewissen Geweben höchst ähnliche Substanz erhalten, welche grosse Festigkeit besitzt und in diesem Zustand ganz wie wirkliche Gewebe als Bekleidungsstoff benutzt wird. Ueber die Verwendung dieser Bastrinde als Papiermaterial siehe S. 113.

Bast von *Adansonia digitata.*

Der Bast des Affenbrodbaumes oder „Baobab" wird in Angola und anderen Gegenden Afrikas besonders als Material für Seile und Netze verwendet, wozu ihn seine ausserordentliche Festigkeit ganz besonders geeignet macht. In Europa hat er bis jetzt nur Verwendung in der Papierfabrikation gefunden, derselbe soll daher unter den Papiermaterialien etwas ausführlicher beschrieben werden. Siehe S. 120.

Bast von *Sterculia villosa.*

Der Bast dieses in den Gebirgsgegenden Indiens häufigen Baumes liefert ein zur Herstellung von Seilerarbeiten vielfach verwendetes Material, welches jedoch bis jetzt noch nicht nach Europa ausgeführt wird. Die Baststreifen haben eine Länge von 0·2 bis 0·6 m, eine Breite von 1 bis 3 cm und eine Dicke von 0·4 bis 2 mm. Dieser Bast ist gelblich bis rothbraun gefärbt und zeigt eine lockere netzartige Structur; er lässt sich nur schwierig in den Jahreslagen abspalten.

Bast von *Holoptelea integrifolia.*

Diese im westlichen Indien häufig vorkommende Ulmacee liefert durch Röstung der Bastrinde einen schmutzig gefärbten glanzlosen Bast, „Wawla" genannt, welcher jedoch nur geringe Festigkeit besitzt.

Bast von *Kydia calycina.*

Diese ebenfalls im westlichen Indien einheimische Büttneracee liefert den „Wârang" oder „Wilia" genannten Bast. Aehnlich dem Lindenbast wird derselbe durch Chromsäure nur schwierig, etwas leichter aber durch Alkalien in seine histologischen Elemente zerlegt.

Bast von *Hibiscus elatus.*

Dieser Bast wird besonders in Cuba in ziemlich beträchtlicher Menge gewonnen und von da zuweilen ausgeführt. Seine hauptsächlichste Anwendung scheint derselbe in der Verpackung der Cigarren zu finden.

Bast von *Lasiosyphon speciosus.*

Diese im Dekan in Indien häufigen den Thymelaceen angehörenden Pflanzen liefern den 1 bis 1·2 m langen, 2 bis 7 mm breiten und 0·5 bis 1·0 mm dicken Bast, „Râmeta" genannt, welcher fast farblos ist und eine ausserordentliche Festigkeit besitzt. Seine Oberfläche ist mit feinen Fasern, den sich von selbst ablösenden Bastzellen, bedeckt und durch mechanische Behandlung lässt sich dieser Bast überhaupt leicht in eine faserige Masse zerlegen. Angeblich wird dieser Bast ebenso wie der von *L. ericocephalus* in Indien zur Papierbereitung benutzt. Trotz der weissen Farbe und der grossen Festigkeit wird dieser Bast durch schwefelsaures Anilin isabellgelb gefärbt.

Bast von *Sponia Wightii.*

Diese Celtisart liefert den in Indien „Chitrang" genannten Bast, welcher mit dem vorhergehenden grosse Aehnlichkeit hat. Die Farbe desselben wechselt von braun bis weiss. Auch in diesem Falle wird durch den bei der Zubereitung in Anwendung gebrachten Röstprocess der Zusammenhang der Bastzellen sehr gelockert und erscheint daher die Oberfläche des Bastes mit baumwollenartigen Fasern bedeckt.

Bast von *Lagetta lintearia.*

Auf Jamaica wurde schon zur Zeit seiner Entdeckung aus dieser den Thymelaceen nach Anderen den Daphnoideen angehörigen Pflanze ein fast farbloser Bast abgeschieden, welcher besonders in dünnen Schichten, wenn gehörig zubereitet, ein gewissen Spitzengeweben ähnliches Gefüge zeigt und daher den Namen Lagetta oder Spitzenbast führt.

Man hat denselben mehrfach als Papiermaterial in Vorschlag gebracht und würde sich daraus jedenfalls vortreffliches Papier herstellen lassen. Es ist aber kaum wahrscheinlich, dass derselbe in genügend grossen Quantitäten zu beschaffen ist.

Waldwolle.

Schon seit mehreren Jahren wird in Schlesien und in neuerer Zeit auch im Thüringer Wald, Jönköping in Schweden, Wageningen in Holland und an anderen Orten aus den Nadeln der Kiefer *Pinus sylvestris* eine Faser abgeschieden, welche als Material für Watte und dergleichen ausschliesslich für hygienische Zwecke Verwendung findet und unter dem Namen Waldwolle bekannt ist.

Die Verarbeitung der Fichtennadeln geschieht in der Weise, dass dieselben zunächst mit Wasser destillirt werden, um so das Fichtennadelöl, eine Art Terpentinöl, zu gewinnen. Die bei dieser Gelegenheit erhaltene wässerige Abkochung wird zu Bädern benutzt und der Rückstand nun mit kochender Sodalösung behandelt, um die Gewebe der Nadeln aufzuschliessen und so leichter zertheilbar zu machen.

Man hat auch vorgeschlagen die aus den Fichtennadeln abgeschiedene Faser als Papiermaterial[1]) zu verwenden und es wäre dieselbe auch gewiss hierzu recht wohl geeignet, wenn sie sich billig genug beschaffen liesse.

Die ganz frischen Fichtennadeln enthalten:

Wasser	61·35
Wasserextract	10·34
Harz und Wachs	3·01
Cellulose	13·27
Intercellularsubstanz u. pectoseartige Körper, aus dem Verluste bestimmt	12·03

[1]) C. M. Gagnage, engl. Patent Nro. 437, 1861.

Gefässbündel monocotyler Pflanzen.

Phormiumfaser oder Neuseelandflachs.

Unter den zahlreichen interessanten Naturproducten, welche für die Inseln von Neuseeland charakteristisch sind, war es besonders auch die von den dortigen Eingeborenen aus den Blättern einer Liliacee, der *Phormium tenax*, gewonnene Faser, welche die Aufmerksamkeit des Entdeckers des Landes auf sich zog. Diese schöne weisse seideglänzende und ausserordentlich feste Faser wurde in der Folge bald Handelsartikel und in neuerer Zeit wird die Pflanze selbst allenthalben auch in Europa ihrer schönen Blätter und ihres imposanten Wuchses halber in Gartenanlagen angepflanzt [1]).

In Neuseeland (und der Norfolkinsel) tritt die Pflanze in mehreren Spielarten auf und es wurde von den Eingeborenen, den „Maoris", auf eine sehr einfache aber äusserst vollkommene Weise daraus die Faser abgeschieden und als die einzige ihnen zu Gebote stehende textile Faser zu allerlei Geweben und theilweise sehr kunstvollen Geflechten verarbeitet. In Europa findet die Phormiumfaser schon seit geraumer Zeit Verwendung zur Erzeugung gewisser Arten von Damastgeweben und auch in der Seilerei.

Die Phormiumblätter haben gewöhnlich eine Länge von 1 bis 2 m und eine Breite von 6 bis 8 cm; sie bestehen der Hauptsache nach aus drei verschiedenen Gewebsformen: Epidermis, Parenchymgewebe und Fibrorasal- oder Blattgefässbündel. Letztere bilden strangartige Lagen, welche durch das dünnwandige grosszellige Parenchym von einander getrennt sind. Am unteren Theile des Blattes, welches die Scheide bildet, sind die Fibrorasalbündel an der äusseren Seite und unmittelbar unter der Epidermis liegend am vollkommensten entwickelt, während am oberen flachen Theil des Blattes das Umgekehrte der Fall ist und die am besten ausgebildeten Gefässbündel an der inneren Seite des Blattes liegen. Die in den übrigen Theilen des Blattes enthaltenen Faserbündel sind dünner, weniger vollkommen entwickelt und führen neben den bastartigen Elementen noch Spiralgefässe und cambiale Zellen. Diese Ungleichheit der Faserbündel ist von Bedeutung und die Ursache, wesshalb die in neuerer Zeit mittelst Maschinen abgeschiedene

[1]) Obgleich *Phormium tenax* auch in anderen Ländern wie Neusüdwales, Ostindien, Mauritius, Natal etc. sehr gut gedeiht, so muss hier doch entgegen den anderwärts hierüber gemachten Angaben bemerkt werden, dass bis jetzt eine Fasergewinnung im Grossen in keinem dieser Länder betrieben wird. Neuerdings hat man diese Pflanze auch in den Azoren angepflanzt, mit der Absicht, die Faser zu produciren.

Faser der von den Maoris zubereiteten an Qualität so bedeutend nachsteht.

Die Maoris bereiten die Faser, indem sie die an der Aussenseite liegenden Gefässbündel von den sorgfältig ausgesuchten und vollkommenen Blättern abziehen und mit einer Muschelschale schaben, um das anhängende Parenchymgewebe und die Epidermis so gut als möglich zu entfernen. Die von den einzelnen Blättern abgezogenen Fasern (nur etwa 10 bis 20) werden in einem Wasserbehälter mit Wasser übergossen, um sie feucht zu erhalten, bis eine grössere Menge so vorbereitet ist. Diese wird dann an den Fluss gebracht und sorgfältig gewaschen, indem mit Anwendung der Muschelschale die letzten Reste der noch anhängenden Unreinigkeiten entfernt werden. Um für besondere Zwecke eine weichere Faser zu gewinnen, verfahren die Eingeborenen auf noch sorgfältigere Weise, indem sie dann die rohe Faser vier Tage lang in laufendes Wasser legen, dann mit Steinen oder Hämmern klopfen und wieder in Wasser legen und diesen Process 4 bis 5 Wochen lang fortsetzen.

Die Maoris erhalten auf diese Weise nur etwa $^1/_4$ der in den Blättern enthaltenen Faser und es war daher die Production derselben, so lange sie nur von den Eingeborenen betrieben wurde, selbstverständlich eine sehr unbedeutende. Die Nachfrage nach diesem werthvollen Artikel veranlasste sehr bald die Colonisten, sich mit der Erzeugung desselben zu befassen und es wurden in den letzten Jahren mehrere Arten von Maschinen construirt und in Neuseeland eingeführt, um die Blätter fabrikmässig zu verarbeiten.

Da die Phormiumpflanze in gewissen Gegenden in grosser Menge wild wächst, so fehlte es früher nicht an Rohmaterial, in neuerer Zeit hat man angefangen dieselbe regelmässig zu cultiviren, jedoch bis jetzt nur mit theilweisem Erfolg.

Die zur Aufbereitung der Phormiumblätter gebrauchten Maschinen werden mit Wasser oder Dampf getrieben und wirken dieselben in der Weise, dass die einzeln eingelegten Blätter, von Quetschwalzen erfasst, zerdrückt werden und hierauf einem sich schnell bewegenden Klopfwerk zugeführt unter Mitwirkung eines Wasserstrahls bearbeitet werden. Durch diese Operation wird das Blatt in seine Gewebeelemente zerlegt und das zerrissene schwammige Gewebe durch das Wasser hinweggeführt, während die Faserbündel zurückbleiben. Die so vorbereitete Faser wird dann durch Behandlung mit Wasser weiter gereinigt und endlich an der Luft getrocknet.

Es gelingt auf diese Weise ohne Schwierigkeit, die Fasern abzuscheiden und werden 10 bis 14 p. C. der frischen Blätter erhalten, während die Blätter in Wirklichkeit 15 bis 20 p. C. enthalten, ein Resultat, welches, abgesehen von der Schnelligkeit, mit welcher diese Operation auch im Grossen ausgeführt werden kann, gegenüber den von den Eingeborenen erzielten, ausserordentlich erscheinen musste.

Leider machte man aber bald die unangenehme Erfahrung, dass die so hergestellte Phormiumfaser von sehr viel geringerer Qualität als die von den Maoris bereitete ist und in Folge dessen fiel der Handelswerth dieses Artikels so beträchtlich, dass die Fabrikation desselben an vielen Orten aufhörte überhaupt rentabel zu sein.

Der Hauptgrund, warum die durch Maschinen abgeschiedene Faser so viel schlechter ist, wurde bereits oben angeführt; auch ist es nicht wahrscheinlich, dass es je gelingen wird, durch Maschinenarbeit die vollkommen ausgebildeten Faserbündel von den schwächeren unentwickelten zu trennen.

Die Regierung von Neuseeland hat dieser so viel versprechenden Industrie grosse Aufmerksamkeit gewidmet und in Folge der ungünstigen Resultate eine Commission ernannt, welche den Sachverhalt in eingehender Weise untersuchte und zahlreiche Versuche anstellen liess [1]).

Es hat sich herausgestellt, dass für die Abscheidung dieser Faser nur mechanische Mittel angewendet werden können. Alle Versuche, dieselbe durch chemische Mittel zu erzielen, haben zu ungünstigen Resultaten geführt und ist daher weder die Kaltwasserröste noch Behandlung mit verdünnten alkalischen Laugen zulässig. Aus den hierüber gemachten Mittheilungen lässt sich schliessen, dass dieses seinen Grund darin hat, dass die in sehr geringer Menge auftretende Intercellularsubstanz, durch welche die Bastzellen zusammengehalten werden, besonders leicht angegriffen wird, und dann das Zellengewebe seinen Zusammenhang verliert. Da nun in allen Fällen, in welchen bis jetzt die Phormiumfaser benutzt wird, die noch unversehrten fadenförmigen Faserbündel zur Anwendung kommen, so ist leicht erklärlich, dass bei der Zubereitung derselben alles vermieden werden muss, was den Zellenverband derselben beeinträchtigen könnte. In Uebereinstimmung mit diesem Verhalten hat man auch die Beobachtung gemacht, dass die Phormiumfaser der zeitweisen Einwirkung des Wassers und besonders des Seewassers schlecht widersteht. Es lässt sich zwar durch Einfetten eine grössere Dauerhaftigkeit erzielen, allein nichtsdestoweniger hat man in der englischen Kriegsmarine den Gebrauch der Phormiumfaser für Schiffstaue untersagt.

Die besseren Qualitäten dieser Faser stehen übrigens an absoluter Festigkeit dem Manilahanf kaum nach und bleibt dieselbe daher für viele Zwecke immer noch eines der werthvollsten Materialien.

Aus den Abfällen lässt sich ein vortreffliches Papier herstellen.

Die Phormiumblätter enthalten eine eigenthümliche Substanz,

[1]) Die Arbeiten dieser Commission sind in einem ausführlichen Bericht veröffentlicht worden: „Phormium Tenax as a fibrous plant, being a selection from the reports of the commission appointed by the New Zealand Government.“ Edited by J. Hector. Wellington 1870—1872.

welche mit concentrirter Salpetersäure eine intensive rothe Färbung giebt, und hängt gewöhnlich der zubereiteten Faser noch genug von derselben an, um diese Reaction zu zeigen.

Für die isolirten Bastzellen dieser Faser ist ferner charakteristisch dass sie oft ein sehr grosses $^1/_4$ bis $^1/_2$ der Zellbreite betragendes Lumen haben und dass sie bei Behandlung mit Kalilauge so stark aufschwellen, dass dasselbe fast vollkommen verschwindet und dann nur als eine dunkle Linie erscheint [1]).

Die Phormiumfaser des Handels enthält nach A. H. Church [2]):

Wasser	11·61
Gummi u. andere bei 150 in Wasser lösl. Subst.	21·99
Fett	1·08
Pectinkörper	1·69
Cellulose	63·00
Asche	0·63
	100·00

Musafasern. Manilahanf.

Die auf den Philippinen einheimische und daselbst zum Zwecke der Fasergewinnung cultivirte *Musa textilis* liefert weitaus den grössten Theil des besonders für die Schiffstaufabrikation so überaus werthvollen Manilahanfs. (Von den Eingeborenen Manila's „Abaca" genannt.) Es findet sich diese Pflanze auch in Borneo und Java und wird sie hier sowohl als in Indien und anderen tropischen Ländern jetzt häufig angepflanzt und die Faser daraus gewonnen. Ausserdem liefern auch noch andere Musaarten (Bananen, Pisang) eine ganz ähnliche Faser und werden *M. sapientum*, *M. paradisiaca*, *M. Ensete*, *M. mindanensis* und *M. Cavendishi* in Indien, Neuguiana, auf den Antillen, Neucaledonien, Angola und in Neusüdwales zu diesem Zwecke verwendet.

Der Theil der Musapflanzen, welcher den Manilahanf liefert, ist der aus den fest umeinandergerollten Blattscheiden gebildete gegen 20 Fuss hohe Stamm [3]). Diese Blattscheiden, welche oben in die Blattstiele übergehen, bestehen aus einer mit Luft angefüllten ausserordentlich grosszelligen Parenchymmasse, deren Wandungen in der Längsrichtung des Stammes die Fibrovasalstränge eingelagert enthalten.

1) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs 429. 2) Im oben angeführten Berichte der neuseeländischen Commission über Phormiumfasern. 3) Der Stamm der Musapflanzen enthält keinen Holzkörper. Mit Eintritt der Blüthe entwickelt sich im Innern des Scheinstammes von der Wurzel aus der Blüthenkolben, dessen Stengel ebenfalls nur aus einem sehr saftreichen Parenchymgewebe besteht, in welchem neben wenig Fibrovasalsträngen besonders lange Spiralgefässe entwickelt sind.

Unmittelbar unter der der Aussenseite des Stammes zugewandten Seite der Blattscheiden liegen die Hauptmengen der Gefässbündel, welche hier am stärksten und am besten ausgebildet sind. In den übrigen Theilen sind die Fasern spärlicher vertreten und auch von geringerer Festigkeit.

Auch bei dem Manilahanf hat man vielfach Versuche gemacht, das alte Verfahren, welches eine einfache Abscheidung der Faser mittelst Handarbeit ist, durch andere mehr ökonomische Methoden zu ersetzen, allein es scheint, dass auch in diesem Falle ein günstiges Resultat bis jetzt noch nicht erzielt worden ist.

Die Zubereitung des Manilahanfes wird in folgender Weise ausgeführt: Die Musa-textilis-Stämme werden am Ende des dritten Jahres noch vor der Blüthe abgehauen und die Blattscheiden sofort abgelöst. Diese werden dann in 8 bis 10 cm breite Streifen zertheilt und unter einem auf einem Holzblock befestigten sägeblattähnlichen Eisen durchgezogen, wodurch die die Faserbündel umgebende Parenchymzellenmasse gleichsam abgekämmt und so entfernt wird. Die Faser wird so ohne Weiteres rein erhalten und nachdem sie an der Sonne getrocknet ist sie für den Handel fertig. Ein ausgewachsener Stamm liefert 1 bis $1^1/_2$ Pfd. Faser und können zwei Arbeiter, indem sie sich in die Arbeit des Abhauens etc. und Auskämmens theilen, 28 Pfd. reine Faser pro Tag produciren [1]).

Nach anderen Angaben bleiben die entblätterten Stämme vor der Verarbeitung drei Tage noch stehen und werden, nachdem man sie abgehauen; einer kurzen Wasserröste unterworfen, worauf die in Fäulniss übergegangenen Stämme wie oben angegeben verarbeitet werden.

Da die Stämme, so wie sie Früchte getragen, bis auf die Wurzel absterben, so werden zur Faserbereitung besonders solche ausgewählt, welche Blüthenkolben entwickeln. Nach dem Abhauen des Stammes wächst aus der Wurzel wieder ein neuer hervor und ist so die Lebensdauer einer Pflanze gewöhnlich 10 bis 12 Jahre.

Es ist bemerkenswerth, dass die Manilahanffaser trotz ihrer ausserordentlichen Festigkeit und Dauerhaftigkeit nicht aus reiner Cellulose besteht. Jodlösung bringt auf der Faser eine gelbe Färbung hervor, welche auf Zusatz von Schwefelsäure in Goldgelb bis Grünlich übergeht. Kupferoxydammoniak bläut die Faser und bringt sie zur schwachen Aufquellung. Schwefelsaures Anilin färbt sie blassgelb.

[1]) Bericht des englischen Consuls J. S. Ricketts in Manila an die Regierung von Neuseeland.

Eine Probe von Manilahanf bester Qualität ergab bei der Analyse:

Asche	1·02
Wasser	11·85
Wasserextract	0·97
Fett und Wachs	0·63
Cellulose	64·72
Incrustirende Substanz und pectoseartige Körper aus dem Verluste bestimmt	21·83

Aloefaser.

Die Blätter der aus Afrika stammenden nun über die ganze tropische Welt verbreiteten Aloearten liefern eine fast farblose und sehr geschmeidige spinnbare Faser, welche aber, obgleich sie in einigen Gegenden Indiens in ziemlicher Menge producirt wird, bis jetzt im europäischen Handel noch keine Bedeutung hat.

Eine andere mit der Aloe nahe verwandte Pflanze, die *Sanseviera ceylanica*, welche in grosser Menge an den Küsten von Bengalen, Ceylon, Java und dem südlichen China wild wächst, liefert eine in Indien „Murva“ oder „Marove“, auch „Bowstringhemp“ genannte ausserordentlich feste Faser, welche zwar bis jetzt nur in ihrer Heimath verwendet, in Zukunft wohl in grösserer Menge erzeugt und ausgeführt werden wird.

Agavenfaser.

Mehrere Fasern dieser Gattung waren schon den alten Mexicanern unter dem Namen „Ixtli“ oder „Istle“ bekannt und für dieselben von grosser Wichtigkeit.

Die Cultur der Agaven hat auch jetzt noch in Mexico und Centralamerika sowie in Westindien grosse Bedeutung. Der vergohrene Saft der Pflanze liefert die „Pulque“ und aus den Blättern wird die jetzt gewöhnlich „Pite“ oder „Pita“ genannte Faser abgeschieden. Die aus *Aloe sisaliana* und einigen anderen Species dargestellte von Sisal in Centralamerika ausgeführte Faser ist im Handel als Sisalhanf oder „Grasshemp“ bekannt.

Um die Faser abzuscheiden werden die Blätter der Agaven einer Wasserröste unterworfen und zwar nur so lange bis durch eintretende Zersetzung das Gewebe gehörig erweicht und das dünnwandige Parenchym zum grossen Theil zerstört ist, worauf die Faserbündel durch Auskämmen mit eisernen Kämmen oder durch Klopfen und Waschen sich leicht abscheiden lassen.

Im äusseren Ansehen hat diese Faser Aehnlichkeit mit der Musafaser (Manilahanf), doch erreicht sie kaum die Länge von 1 m. Sie

ist fast farblos oder schwach gelblich gefärbt, zuweilen mit einem Stich in Grau, jedoch weniger zäh und biegsam als die Musafaser.

Obgleich die Pitefaser sich zu Anfertigung von Seilerarbeiten recht wohl eignet, wird dieselbe für diese Zwecke jetzt nur noch selten benutzt; dagegen ist sie eines der wichtigsten Ersatzmittel für Borsten und Rosshaare in der Bürstenfabrikation geworden und scheint ihre Verwendung in dieser Richtung von grosser Bedeutung zu sein.

Ananasfaser.

Die zähen Blätter mehrerer Bromelienarten liefern eine sehr geschätzte Faser, welche in den Ländern, wo dieselben einheimisch sind, vielfache Verwendung findet, aber bis jetzt nur selten im europäischen Handel auftritt.

Aus den Blättern der *Bromelia karatas* wird in mehreren Ländern Südamerikas eine Faser abgeschieden, welche den Namen „Silkgrass“ führt. Diese Faser ist fast farblos und besteht aus den Blattgefässbündeln, welche eine Länge von 1·2 m und eine Dicke von 0·15 bis 1·2 mm haben. Im Ansehen der Musafaser ähnlich besitzt dieselbe aber weniger Geschmeidigkeit und Festigkeit als diese. Sie wird gewöhnlich zu Seilerarbeit und ähnlichen Zwecken verwendet.

Aus einer anderen Bromelia species, der *B. pinguin*, wird eine etwas feinere Faser erzeugt, welche auch zu Geweben benutzt wird, und auf den Philippinen liefert eine andere Species eine Faser, welche dort zu den feinsten Geweben, den sogenannten „Sinamai“ oder Pinnamousselins“, verarbeitet wird. Für diesen Zweck werden die einzelnen ungesponnenen Fasern endweise an einander geklebt und so verwebt.

Faser der *Tillandsia usneoides.*

Auf den Bäumen der Wälder in den südlichen Staaten von Nordamerika, Westindien und überhaupt dem tropischen Amerika wächst in ungeheurer Menge diese schmarotzende Bromeliacee, deren Luftwurzel, in langen grauen Haarbündeln von den Zweigen herabhängend, von der Ferne gesehen den Bäumen das Ansehen geben, als seien sie mit Bartflechte (Usnea) bewachsen. In diesem Falle sind es nicht die Blätter, sondern eben diese Luftwurzeln, welche die Faser enthalten; dieselbe wird der grossen Aehnlichkeit mit Rosshaar halber vegetabilisches Rosshaar, Baumhaar, zuweilen auch Caragate genannt. Schon seit langer Zeit in Amerika bekannt und benutzt wird diese Faser seit einigen Jahren nun auch besonders von Neu-Orleans aus exportirt und findet als Ersatzmittel für Rosshaare eine rasch zunehmende

Verwendung. Diese Luftwurzeln bestehen aus mit einer zarten Oberhaut lose umgebenen Gefässbündeln, welche eine Dicke von 0·12 bis 0·15 mm haben. In Abständen von einigen Centimetern zeigen dieselben knotige Verdickungen, von welchen Seitenfasern oder Seitenwurzeln ausgehen. Die Zubereitung der Faser geschieht in der Weise, dass man die Luftwurzeln in grossen Holzkästen, welche bis zu 25 Tonnen derselben fassen, abwechselnd unter Wasser setzt und wieder trocken werden lässt, wodurch Erhitzung eintritt und die äussere Haut zerstört oder wenigstens leichter ablösbar gemacht wird. Es bleibt so endlich die rosshaarähnliche schwarz oder dunkelbraun gefärbte Faser, welche dann durch besondere Maschinen aufgelockert und von noch anhängenden fremden Substanzen befreit wird. Man hat auch Versuche gemacht, diese Faser als Papiermaterial zu verwenden [1]).

Pandanusfaser.

Die Blätter verschiedener Pandanusarten, welche in mehren Tropengegenden cultivirt werden, liefern eine Faser, in Indien „Palungor" genannt, welche, obgleich von geringerer Festigkeit, häufig zu grobem Packzeug verbraucht wird. Noch häufiger werden die gespaltenen Blätter ohne weitere Vorbereitung zu mattenartigen Geweben verarbeitet, welche besonders zur Verpackung des Zuckers verwendet werden. Die am häufigsten benutzten Arten sind *Pandanus odoratissimus* und *P. utilis*, letztere besonders auf Mauritius, wo sie „Vacoua" oder „Bacaoua" genannt wird. In Brasilien heisst sie Carapicho.

In Indien wird die Pandanusfaser auch als Papiermaterial benützt.

Ferner liefern die zähen Blätter einer grossen Menge von Palmen besonders geeignete Materialien für Matten, Flechtwerke und grobe Fadenstoffe; dieselben werden in den meisten Fällen durch einfaches Spalten der Blätter oder Blattstiele erhalten. So liefert:

Raphia Ruffia auf Madagaskar ein in neuerer Zeit importirtes werthvolles Material für feinere Flechtarbeiten. Die dünnen sehr geschmeidigen und äusserst zähen bandartigen Streifen scheinen von den Blättern abgezogen zu sein; sie werden jetzt vielfach zum Anbinden der Blumen etc. in Gärten verwendet und werden als gedrehte Fäden von den Malagesen zu den gewöhnlichen Kleidungsartikeln verarbeitet. Die Blattfaser von *Chamaerops excelsa* wird in China vielfach zu Matten und Flechtwerk, die von *C. humilis* vorzüglich in Algier als „Crin d'Afrique" als Surrogat für Pferdehaare und mit Kameelhaaren vermischt zu Zeugen für Zelte und dergleichen benutzt. Die Blätter von *Astrocaryum*

[1]) Simmond's Waste Products, 183.

vulgare liefert in Brasilien die sogenannte Tuccumfaser, ein ausgezeichnetes Material für Taue, Hängematten etc. *Mauritia flexuosa* liefert in Brasilien ebenfalls sehr geschätztes Fadenmaterial für gröbere Arbeiten. *Carludovica palmata* liefert die zähen Blattstreifen, welche vorzüglich zur Herstellung der Panamahüte verwendet werden und in ganz ähnlicher Weise werden in Australien aus *Corypha australis* (*Cabbage Palm*) Hüte und Flechtwerk hergestellt. Die Streifen der Blätter von *Borassus flabelliformis* werden noch heute von den Hindus und Cingalesen als Schreibmaterial verwendet; ganz in derselben Weise wie dieselben und die Blätter von *Corypha taliera* und *C. elata* vor der Einführung des Papieres in Indien allgemein benutzt wurden.

In den Blattscheiden und Blattstielen mehrerer Palmenarten sind die Fibrovasalbündel in ausserordentlicher Mächtigkeit entwickelt und erreichen nicht selten eine Dicke von mehreren Millimetern.

Mit der Entwickelung der Blätter selbst sterben die Blatthüllen ab und nachdem durch die Einwirkung der Atmosphäre die vergänglicheren Gewebetheile zerstört sind, hängen sozusagen die Skelette derselben in der Form langer und zäher Faserbündel aus den Blattwinkeln herab. Ganz dasselbe findet statt mit den Blattstielen nach dem Absterben der unteren Blätter. Die Natur besorgt auf diese Weise selbst die Aufbereitung dieser Art von Fasern, welche in den letzten Jahren in beträchtlichen Quantitäten nach Europa eingeführt worden, wo sie hauptsächlich als Bürsten- und Besenmaterial Anwendung finden.

Hierher gehören:

Kitulfaser, die Blattstielfaser der *Caryota urens*, welche vorzüglich von Ceylon ausgeführt wird. Diese Fasern sind beinahe schwarz, sehr steif und dabei zähe und erreichen eine Dicke von 1·5 bis 2·0 mm.

Piassave, die Fasern der Blattscheiden der *Attalea funifera* oder *Coquillanusspalme*, in Brasilien und Venezuela, wo dieselben auch zur Verfertigung von Matten, Tauen und anderen Seilerarbeiten Verwendung finden. Die dunkelbraunen, fischbeinartigen, elastischen Fasern haben eine Länge bis zu 1 m und einen Durchmesser von 0·8 bis 2·5 mm; sie sind nicht vollkommen rund, sondern gewöhnlich abgeplattet.

Gomuti oder **Ejou** ist eine ganz ähnliche Faser, welche die Blattstiele der *Arenga saccharifera* auf den Sundainseln, in Java, in Cochinchina etc. liefern und von Singapore aus in den Handel gebracht wird. Diese Faser besitzt eine ausserordentliche Widerstandsfähigkeit und wird von den Eingeborenen zu Schiffstauen verwendet.

Schliesslich ist noch die in neuerer Zeit aus dem sogenannten spanischen Rohre oder Rattan, den langen dünnen Stämmen der *Cala-*

mus diaco, *C. rotang*, *C. Roxburghii* u. a. Species dieser Palmenart zubereitete Faser zu erwähnen. Dieses Material wird als Nebenproduct bei der Herstellung der dünnen Streifen erhalten, welche zum Einflechten der Stühle und dergleichen benutzt werden. Die zerfaserte Masse wird gewöhnlich schwarz gefärbt und gekräuselt in den Handel gebracht und als Polstermaterial ähnlich den Rosshaaren verwendet.

Cocosnussfaser Coir oder Khair.

Es ist diese eine von denjenigen Fasern, deren Einfuhr und Verwendung in Europa besonders in den letzten 20 Jahren eine ausserordentlich rasch zunehmende Wichtigkeit erlangt haben.

Die äussere die eigentliche Nuss umgebende Schale oder Fruchtrinde besteht aus einer gegen 5 cm dicken bräunlichen parenchymatischen Gewebemasse, in welcher in grosser Menge die Gefässbündel eingelagert sind, welche die Cocosnussfaser bilden [1]).

Um die Faser aus diesen Schalen abzuscheiden werden dieselben in den feuchten Sand der Seeküste vergraben oder mehrere Monate in Seewasser liegen gelassen, bis dieselben weich und leicht zertheilbar geworden sind, und sich die Faser nunmehr durch Klopfen leicht und vollständig trennen lässt. Die Faser wird dann an der Sonne getrocknet und in den meisten Fällen an Ort und Stelle, so auf den Laccadiven- und Malediveninseln und an der Malabarküste zu einer Art groben Garns oder zu Schnüren verarbeitet, welche als solche unter dem Namen „Coir“ oder „Khair“, besonders von den Laccadiveninseln, der Malabarküste und von Ceylon aus in den Handel gebracht werden.

Von den vielen Abarten der Cocospalme liefern aber nur einige wenige solche Faser, welche für diese Zwecke geschmeidig genug ist; die steiferen und starren Fasern anderer Arten sind dagegen besser zur Verwendung als Bürstenmaterial oder zur Herstellung der plüschartig gearbeiteten Abstreifmatten geeignet und werden hierzu in England hauptsächlich die Schalen der aus Westindien importirten Nuss benutzt und direct ohne vorhergehende Röstung verarbeitet.

Die Cocosfaser zeigt gewöhnlich eine röthlich braune Farbe und hat eine Länge von 15 bis 33 cm und eine maximale Dicke von 0·05 bis 0·30 mm.

[1]) Ein Baum liefert 50 bis 100 Nüsse und sollen auf den Laccadiven allein jährlich 300 bis 400 Mill. Nüsse verarbeitet werden.

Materialien für die Papier-Industrie.

Mit dem allmäligen Verfall des römischen Reichs und dem damit in Zusammenhang stehenden Rückgang der Cultur und Civilisation verminderte sich mehr und mehr der Bedarf des seit den ältesten Zeiten fast ausschliesslich als Schreibmaterial benutzten Papyrus und die vormals so wichtige, hauptsächlich in Alexandrien betriebene Fabrikation dieses Artikels verlor endlich alle Bedeutung [1]).

[1]) Mit dem Aufhören des Gebrauchs von Papyrus verschwand auch die Pflanze selbst wieder aus jenen Gegenden, nach welchen sie muthmaasslich im Laufe der Zeit eingeführt und wo sie mit grosser Sorgfalt cultivirt worden war. Die echte Papyrusstaude, *Papyrus antiquorum* oder *Cyperus papyrus L.* ist daher eine botanische Seltenheit geworden, welche sich jetzt nur noch am oberen Nil, in der Euphrat- und Jordangegend und in Sicilien an mehreren Orten, so bei Syracus am Fluss Anape (an der sogenannten Quelle der Cyane) findet. Der etwas abweichende Habitus der Papyruspflanze, wie sie jetzt in Sicilien (hier *Papero* genannt) wächst und welcher mit dem der in Syrien vorkommenden übereinstimmt, hat zu der vielfach ausgesprochenen Meinung Veranlassung gegeben, dass diese eine verschiedene Pflanze sei und überhaupt im Alterthum, wenigstens in Aegypten nicht zur Herstellung des Papyrus verwendet worden sei. *C. Bauhini*, *Pinax Theatri botanici. Basileae 1671.* Parlatore hat neuerdings noch diese Ansicht in einer langen Abhandlung (*Mem. presenté par divers Savants à l'academie des Sc. XII, Vol. Paris*) verfochten und diese Abart, welche erst im X. Jahrhundert durch die Araber aus Syrien nach Sicilien eingeführt worden sein soll, *Cyperus syriacus* genannt. Diese Ansicht scheint jedoch nicht stichhaltig zu sein und sollen auch die Verschiedenheiten, welche zwischen dieser und der altägyptischen Papyruspflanze bestehen, nur scheinbare sein, welche die Aufstellung einer besonderen Species nicht rechtfertigen.

Die Substanz, welche das Material zur Erzeugung des Papyrus lieferte, ist das weisse, mit Gefässbündeln reichlich durchsetzte Mark der 3 bis 5 cm dicken, abgerundet dreiseitigen 2 bis 5 m langen Stengel. Dieses ausgeschälte Mark wurde im frischen und noch feuchten Zustande mit besonderen nadelartigen Instrumenten in dünne Schichten oder Häutchen zertheilt, diese wurden dann auf einer ebenen Unterlage der Breite nach dicht neben einander ausgebreitet und über dieselben eine zweite und endlich eine dritte Schicht solcher Häutchen in der Weise aufgelegt, dass sie die vorhergehende Schicht unter einem rechten Winkel kreuzten. Durch Pressen wurden nun diese Schichten zu einem Blatte vereinigt und das feste Zusammenhaften derselben entweder durch den natürlichen Saft des Markes oder durch Ueberstreichen mit einem besonderen Klebmittel bewerkstelligt. Nach dem Trocknen wurde durch Schlagen mit Hämmern und Reiben mit Elfenbein die Oberfläche geglättet und endlich den bestimmten Grössen nach zugeschnitten.

Doch schon ehe die Papyrusbereitung völlig aufgehört hatte, machte sich bereits im Orient und besonders bei den muhamedanischen Völkerschaften ein Ersatzmittel desselben geltend, welches bestimmt war, eine noch viel wichtigere Rolle als selbst der Papyrus zu übernehmen. Dieses Ersatzmittel war das Papier, welches einige Jahrhundert vor unserer Zeitrechnung in China erfunden hier schon frühzeitig eine grosse industrielle Wichtigkeit erlangt hatte.

Von China aus verbreitete sich die Kunst des Papiermachens allmälig in die angrenzenden Länder und gelangte sie so nach der heutigen Bucharei. In diesem damals blühenden Culturstaate fand sie besonders in den Städten Samarkand und Bokhara empfänglichen Boden und fasste hier feste Wurzel. Später als die Muhamedaner in diesen Gegenden siegreich vordrangen, wurde diese neue Kunst bald nach Persien und in die Khalifate in Kleinasien eingeführt, von wo sie dann als ein Hauptträger arabischer oder maurischer Civilisation ihren Weg nach dem byzantinischen Reiche, Aegypten und dem südlichen Spanien fand. Aber nicht sowohl von Spanien her als vielmehr durch die Kreuzfahrer wurde die Papierbereitung endlich im übrigen Europa bekannt.

Die chinesischen historischen Nachweise über die Erfindung des Papiers machen es mehr als wahrscheinlich, dass die Bastrinde des Papiermaulbeerbaumes (*Broussonetia papyrifera*) dasjenige Material war aus welchem zuerst Papier in China dargestellt wurde, doch ist es ebenso wahrscheinlich, dass man bald nachher dort auch aus anderen ähn-

In Syracus wird noch jetzt Papyrus als Curiosität in kleinen Mengen dargestellt.

Chinesisches Reispapier.

Die unter dieser irrthümlichen Bezeichnung bekannte Substanz ist weder ein wirkliches Papier, noch hat ihre Abstammung irgend etwas mit „Reis“ zu thun. Es ist dieselbe in Wirklichkeit das zu dünnen Blättern geschnittene Mark — also seiner Natur nach dem Papyrus ähnlich — der Stengel von *Aralia papyrifera*, einer dem Epheu verwandten Pflanze, welche erst in neuerer Zeit durch Sir W. J. Hooker genauer bestimmt wurde. Diese Pflanze findet sich bis jetzt nur in den sumpfigen Wäldern von Formosa und werden die Stengel derselben von da in grossen Quantitäten nach Chinchew in China eingeführt, wo sie dann weiter verarbeitet werden.

Mit grosser Kunstfertigkeit wird mittelst grosser sehr scharfer Messer das Mark, für kleinere Blätter in radialer Richtung, für grössere tangential spiralförmig in papierdünne Schichten geschnitten, welche letztere dann durch einfaches Pressen eine ebene Form erhalten.

Dieses Mark besteht aus sehr homogenem Parenchymgewebe, welches grosse Aehnlichkeit mit dem Hollundermark zeigt. Die eigenthümliche, mattglänzende, poröse Oberfläche macht dieses „Reispapier“ für die in China so beliebten zarten Apuarellmalereien besonders geschickt und findet dasselbe bei uns auch als Material zur Erzeugung künstlicher Blumen Anwendung.

lichen Rinden, aus Baumwolle, jungen Bambusschösslingen und verschiedenen Stroharten Papier erzeugte. Etwa hundert Jahre nach der Erfindung fing man dann an, auch alte Baumwollen- und Leinengewebe zu diesem Zwecke zu verarbeiten.

Während nun in China alle diese Materialien verwendet wurden, beschränkten sich die Araber ausschliesslich auf den Gebrauch der rohen Baumwolle. Diese wurde mit der Hand in Mörsern gestossen und dann die mit Wasser angerührte Faser auf Formen geschöpft. Im Laufe der Zeit scheint man in Spanien zuerst und dann später im 14. Jahrhundert, als man auch in Deutschland mittlerweile die Handarbeit durch die mit Wasser getriebenen kräftigeren Stampfwerke ersetzt hatte, die wichtige Erfahrung gemacht zu haben, dass sich auch leinene und hanfene Gewebeabfälle oder Hadern in Papierbrei verwandeln lassen, nachdem sie vorher eine Gährung oder angehenden Fäulnissprocess durchgemacht haben. Diese Entdeckung war für Europa von der grössten Wichtigkeit, denn nun erst liess sich ein Papier darstellen, welches, ungleich fester und dauerhafter als das Baumwollenpapier, einer allgemeineren Anwendung fähig war und in den meisten Fällen das um diese Zeit für bessere Zwecke allgemein gebräuchliche Pergament ersetzen konnte [1]). Da die Baumwolle ohnedies viel weniger leicht zu beschaffen war, blieben von nun an die leinenen Hadern das Rohmaterial für die Papierbereitung.

Schon im Laufe des 18. Jahrhunderts machte sich jedoch allmälig ein (wohl nur localer) Mangel dieses Rohmaterials bemerklich und war man daher veranlasst, sich nach Ersatzmitteln umzusehen. Es wurden in dieser Beziehung vielerlei Vorschläge gemacht, so von Seba, Reaumur, Guettard, Schaeffer, Delisle und Anderen; doch scheinen nur Schaeffer und kurz nachher Delisle ihren Vorschlägen eine etwas praktischere Form gegeben zu haben, indem sie wirklich Papiere aus gewissen Pflanzenstoffen darstellten. Besonders war es Schaeffer [2]), welcher seine Versuche mit anerkennenswerthem Eifer viele Jahre lang fortsetzte und den für die damalige Zeit überraschenden Beweis lieferte, dass alle höher entwickelten Pflanzen Faser enthalten, welche sich durch geeignete Behandlung in Papier verwandeln lässt.

Auf dem langen Weg, welchen die Papierkunst genommen, um nach Europa zu gelangen, war die Thatsache ganz in Vergessenheit gerathen, dass man in dem Heimathland dieser Kunst schon seit ihrer

[1]) In Anbetracht der schlechten Qualität des Baumwollenpapieres wurde 1221 durch Kaiser Friedrich II. dessen Gebrauch für Urkunden im deutschen Reiche verboten und gleichzeitig angeordnet, alle bereits existirenden auf solchem Papier geschriebenen Urkunden binnen zwei Jahren auf Pergament umzuschreiben. [2]) Jacob Christian Schaeffer, Sämmtliche Papierversuche etc. in 6 Theilen. Regensburg 1765—1771. Enthält 81 aus den verschiedenartigsten Pflanzen dargestellte Papiermuster.

Entstehung eine ganze Reihe pflanzlicher Rohmaterialien direct auf Papier verarbeitete.

Obgleich nun von unverkennbar grosser technischer Wichtigkeit, waren diese Vorschläge und Versuche von Schaeffer, Delisle und Anderen doch nicht darnach angethan, der Papierfabrikation die gesuchten Ersatzmittel für Leinwandstoff zuzuführen; denn abgesehen von der zum Theil sehr mühsamen Vorbereitung, welche die vorgeschlagenen Materialien erheischten, stand der Anwendung der besser geeigneten Pflanzenstoffe die Schwierigkeit der Beschaffung des Rohmaterials im Weg, während die mit den zugänglicheren Stoffen erzielten Resultate nicht von der Art waren, um zu einer industriellen Verwerthung einzuladen. Die Vorbereitung, welche der Anwendung der Flachs- und Hanffaser in der Erzeugung der Gewebe vorausgeht und noch mehr die durch den Gebrauch und durch häufiges Waschen derselben bewirkte Auflockerung oder Zertheilung der Faser konnte durch die damals in der Papierfabrikation gebräuchlichen Mittel bei einer directen Verarbeitung von Pflanzenrohstoffen auf Papierstoff nicht nachgeahmt oder erzielt werden.

Uebrigens hat die um jene Zeit mehrfach aufgetauchte Verwendung des Lindenbastes [1]) gezeigt, dass man aus diesem und ähnlichen Materialien ganz brauchbares Papier, selbst mit dem damals üblichen Verfahren erzeugen konnte, und es war wohl nur der Mangel an hinreichenden Quantitäten, welcher verhinderte, dass dieselben eine bleibende Anwendung erhielten. Wären die in Ostasien und Indien gebrauchten Rindenbaste der Moreen, Malvaceen, Daphneen und Edgworthiaceen in Europa zugänglich gewesen, so wären dieselben, da sie noch weit mehr wie der Lindenbast zur Erzeugung von Papierfaser geschickt sind, auch gewiss zur Verwendung gekommen.

Von Denjenigen, welche nachmals mit Vorschlägen für neue Papierstoffe an die Oeffentlichkeit traten, verdient besonders noch Matthias Koops [2]) erwähnt zu werden, welcher Ende des vorigen und Anfang dieses Jahrhunderts sich mit diesem Gegenstand beschäftigte und um jene Zeit Papiere aus Stroh und Holz erzeugte, welche zwar von gelber Farbe waren, indessen auch selbst jetzt noch eine ungewöhnliche Festigkeit zeigen.

Aber auch diese Resultate scheinen wenig Beachtung gefunden zu haben, der conservative Geist, welcher die Papierfabrikation beherrschte, war den Neuerungen nicht günstig und am allerwenigsten solchen, welche umständliche Operationen beanspruchten.

[1]) 1786 wurde ein kleines Werk „Oeuvres du Marquis de Villete“ in London auf Papier gedruckt, welches von Lévrier Delisle aus Lindenbast bereitet war. [2]) Matthias Koops, Historical Account of the Substances which have been used, to describe events and to convey ideas etc. etc. Invention of paper. London 1800.

Obgleich nun in der Folge das Suchen nach neuen Materialien keineswegs aufgegeben wurde und einzelne Materialien, wie z. B. bei der Verarbeitung von Stroh, wirklich zur Anwendung kamen, so wurde doch eigentlich erst mit der allgemeineren Verbreitung der Maschinenpapierfabrikation und den dadurch herbeigeführten Aufschwung der Papierindustrie überhaupt die Nothwendigkeit wirklich dringend, neue Quellen für Papierstoffe zu erschliessen.

Gegen Mitte dieses Jahrhunderts nahm der Verbrauch von Papier so gewaltig zu, dass trotz der sich immer mehr ausdehnenden und wohlorganisirten sorgfältigeren Einsammlung der Hadern, welche durch die gleichzeitige rasche Entwickelung der Verkehrsmittel noch wesentlich gefördert wurde, schon längst eine bedenkliche Beschränkung in der Papierproduction eingetreten wäre, hätte man sich auf die Dauer mit diesem Rohmaterial allein behelfen müssen.

Es ist einleuchtend, dass diejenigen Pflanzenfasern, welche sich als Spinnfaser benutzen lassen, unter allen Umständen auch für die Papierfabrikation die geeignetsten Materialien abgeben müssen; aber so lange eine Ueberproduction solcher Fasern nicht stattfindet, wird sich zunächst immer die Textilindustrie derselben bemächtigen und eine directe Verwendung derselben in der Papierfabrikation des hohen Preises halber nur in seltenen Fällen statthaft sein. So werthvoll daher auch die Einführung neuer, in diese Classe gehöriger Fasern für die Industrie im Allgemeinen sein muss, so kann dieselbe doch nur indirect der Papierfabrikation zu Gute kommen; denn erst, wenn diese Fasern in der Form von Hadernstoffen oder Abfällen auftreten, werden sie der letzteren zugänglich.

Demnach stellte sich die Papierfabrikation die Aufgabe, solche Materialien aufzufinden und verwendbar zu machen, deren Faser, obwohl als solche in der Textilindustrie nicht verwendbar, dennoch diejenigen Eigenschaften besitzt, welche die Benutzung als Papierfaser zulässig macht.

Während nun die Verwendung der Pflanzenfaser als Spinnmaterial voraussetzt, dass sie neben einem hohen Grad von Geschmeidigkeit und Zähigkeit vor Allem auch eine gewisse Länge besitzt, welche die mechanischen Operationen des Spinnens und Webens ermöglicht, treten diese Erfordernisse bei der Papierfaser in viel geringerem Grade auf und ist es ja bekanntlich eine der Hauptoperationen in der Papierfabrikation, die Fasern durch die Wirkung des Holländers möglichst vollständig zu zertheilen und auf eine nur wenige Millimeter betragende möglichst gleichmässige Länge zu reduciren, welche ermöglicht, dass dieselben in Wasser aufgeschwemmt eine leicht bewegliche Flüssigkeit bilden und beim Abziehen des Wassers, sich in einander verwirrend oder verfilzend, so das Papier liefern.

Obgleich nun solche Fasern, welche dem Papierstoff entsprechende

Eigenschaften besitzen, in ungleich reichlicheren Mengen als die Spinnfaser im Pflanzenreich vorkommen, so wurde man sich in der Papiertechnik doch bald darüber klar, dass von den vielen bereits in Vorschlag gebrachten Hadernsurrogaten nur eine sehr geringe Anzahl den nothwendigen Anforderungen entsprechen konnte.

Die Maschinenpapierfabrikation arbeitet gegenwärtig in so grossem Massstabe, dass eine selbst nur theilweise Benutzung eines Surrogats schon ganz bedeutende Quantitäten desselben voraussetzt und daher solche Materialien von vorn herein ausgeschlossen bleiben müssen, welche nur zeitweise oder in limitirten Mengen zu beschaffen sind. Andererseits sind die Transportkosten des Rohmaterials, die Kosten der Abscheidung der Faser, die Dauer des Processes und die Grösse der Ausbeute selbstverständlich von erster Bedeutung.

Mit Ausnahme der Baumwolle und anderer Samenhaare, welche als isolirte Faserzellen im reinen Zustand auftreten, bilden alle übrigen Pflanzenfasern nur Bestandtheile mehr oder weniger complicirt zusammengesetzter Pflanzentheile und die Abscheidung derselben erfordert daher, dass die damit verbundenen oder darin eingelagerten Substanzen und die untauglichen Gewebeelemente entfernt und die Faserzellen in reinem und isolirtem Zustande abgeschieden werden.

Die Gewebeelemente, welche die textilen Fasern liefern, sind ohne Ausnahme Bastgewebe oder in selteneren Fällen Blattfaserbündel, deren Aufbereitung schon durch den Wasserröstprocess oder durch einfache mechanische Operationen bewerkstelligt werden hann, jene Pflanzenmaterialien aber, welche der Papierfabrikation zur directen Verarbeitung auf Faser zu Gebote stehen, enthalten diese in einem viel fester gebundenen oft stark verholzten Zustande und es lässt sich daher die Trennung von den Nebenbestandtheilen nicht durch diese Verfahrungsweisen praktisch ausführen, da dieselben in diesem Falle zu langwierig oder zu kostspielig sein würden.

Die bis jetzt als neue Papiermaterialien in Anwendung gekommenen Substanzen sind der Hauptsache nach gewisse langgestreckte faserreiche Blätter wie das Esparto, oder verholzte Pflanzentheile, wie Stroh und Bambus, oder verschiedene weiche Holzarten. Es versteht sich aber wohl von selbst, dass in der Aufbereitung dieser Substanzen die Abscheidung der Faser nicht immer bis zur Herstellung derselben im völlig reinen Zustande getrieben wird, da sich ja auch Papier schon aus Stoffen erzeugen lässt, welche vom Rohmaterial nur um wenige Operatiosstufen entfernt sind, wie dies bei den ungebleichten Packpapieren u. dgl. der Fall ist. Ebenso ist der geschliffene Holzstoff, vielleicht das wichtigste aller Papierstoffsurrogate, nur mechanisch zerfasertes Holzgewebe, welches, obgleich es neben der eigentlichen Fasercellulose wohl gegen 30 p. C. andere Substanzen enthält, dennoch als Papierstoff eine höchst wichtige Rolle spielt.

Nur dann, wenn es gilt, vollkommen gebleichten Papierstoff zu erzeugen, wird die Abscheidung der Faser im reinen Zustande eine Nothwendigkeit und setzt dann die Anwendung gewisser chemischer Processe voraus.

Obgleich die Zusammensetzung der angeführten Rohmaterialien in mehreren Punkten wesentlich von einander abweicht, so zeigt doch der im Wasser unlösliche Theil derselben, welcher im vorliegenden Falle vor Allem in Betracht kommt, eine gewisse Gleichartigkeit und es ist daher für die richtige Deutung der Aufgabe der Aufbereitungsprocesse von Wichtigkeit, diesen etwas genauer ins Auge zu fassen.

Behandelt man die passend zerkleinerten Rohmaterialien wiederholt mit kochendem Wasser, so wird ein gewisser Theil derselben, welcher bei Stroh, Esparto und Bambus circa 10 p. C., bei den eigentlichen Holzarten nur wenige Procente ausmacht, gelöst. Dieser Extract enthält neben den löslichen mineralischen Bestandtheilen und circa $^1/_3$ der Kieselsäure verschiedene organische Säuren, Farbstoffe, Zucker und gummiartige Körper von noch unbekannter chemischer Natur. Setzt man hierauf das Kochen mit Wasser noch weiter fort, so zeigt es sich, dass neue, wenn auch nur geringe Mengen des anscheinend unlöslichen Rückstandes gelöst werden und dies geschieht offenbar dadurch, dass gewisse unlösliche Bestandtheile durch länger fortgesetztes Kochen mit Wasser sich in lösliche Körper verwandeln. Bei 100^0 geht diese Umsetzung nur sehr langsam von Statten, aber unter erhöhtem Druck werden, wie beim Stroh nachgewiesen wurde, schon sehr beträchtliche Mengen in Lösung gebracht. Wird der mit kochendem Wasser extrahirte Rückstand nun längere Zeit mit einer selbst sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium (10 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natrium in 1 l Wasser) behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit gewöhnlich dunkelgelb, indem ein weiterer nicht unbeträchtlicher Antheil in Lösung geht. Es beträgt derselbe bei den verschiedenen Materialien 10 bis 12 p. C. und noch mehr. Diese Lösung giebt beim Uebersättigen mit einer Säure einen voluminösen, dunkel gefärbten Niederschlag, welcher circa 6 bis 8 p. C. der ursprünglichen Substanz entspricht und in seinem Verhalten viele Aehnlichkeit mit Pectinsäure zeigt. Ausserdem enthält die Lösung durch Säure nicht fällbare gummiartige (pectinartige) Körper. Durch länger fortgesetztes Kochen mit der alkalischen Lösung werden nach und nach weitere Mengen des Rückstandes in Lösung gebracht, indem nunmehr auch ein Antheil der Cellulose gelöst wird. Der nach dieser Behandlung bleibende Rückstand zeigt äusserlich wenig Verschiedenheit von der ursprünglichen Substanz, obgleich diese nunmehr 20 bis 30 p. C. und selbst noch mehr ihres Gewichtes verloren hat. Die faserige Masse ist etwas dunkler gefärbt und um ein Weniges geschmeidiger gewor-

den, aber der Zusammenhang des Zellengewebes ist dadurch noch kaum beeinträchtigt worden.

Abgesehen von noch anderen hier nicht in Betracht kommenden geringen Beimengungen (wie Wachs und Fett und stickstoffhaltige Körper) besteht das so weit gereinigte Pflanzenmaterial oder die Rohfaser aus incrustirten Zellen, welche durch die Intercellularsubstanz zusammengehalten werden. Um dieses Material nun weiter zu zerlegen, d. h. in Papierfaser überzuführen, ist erforderlich, dass nicht allein der Intercellularverband aufgehoben, sondern dass auch die incrustirenden oder verholzenden Substanzen aus der Zellenmembran möglichst vollständig entfernt werden.

Diese Trennung lässt sich nur durch Anwendung sehr kräftiger chemischer Mittel bewerkstelligen, welche die genannten Beimengungen in lösliche Verbindungen überführen und so die Cellulose in reinem Zustande zurücklassen. Für diesen Zweck sind der Technik zwei verschiedene Reactionsmittel zugänglich; diese sind einmal Oxydationsmittel, wie Chlorkalklösung, Königswasser u. dgl., das andere Mal mässig concentrirte kaustische Lauge, gewöhnlich unter Erhöhung von Temperatur und Druck.

Es ist schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass die chemische Natur der Intercellularsubstanz sowohl als die der incrustirenden Substanzen noch völlig unbekannt ist; nur so viel scheint gewiss zu sein, dass dieselben sich wie Gemische mehrerer Substanzen verhalten und je nach der Natur des Pflanzengewebes beträchtliche Verschiedenheit zeigen.

In ihrem Verhalten zu obigen Reactionsmitteln bieten die Intercellularsubstanzen und incrustirenden Substanzen eine gewisse Gleichartigkeit und dieselben werden daher in ziemlich gleicher Weise von jenen angegriffen.

Bringt man nach der oben angeführten Weise zubereitete Rohfaser beispielsweise in eine sehr verdünnte Chlorkalklösung, so bemerkt man in den meisten Fällen, dass dieselbe nicht sofort gebleicht, sondern im Gegentheil dunkler gefärbt wird und dass hierbei Antheile in Lösung gehen, welche die Flüssigkeit gelb oder braungelb färben. Durch vorsichtigen Zusatz neuer Mengen von Chlorkalk in geeigneten Zeitintervallen lässt sich diese Einwirkung ohne sehr merkliches Bleichen fortsetzen. Entfernt man dann die Flüssigkeit und behandelt nun die Fasermasse mit warmem verdünntem Ammoniak oder Alkali, so färbt sich dieses tief gelbbraun, indem beträchtliche Mengen eines Gemisches von Körpern in Lösung gehen, welche offenbar aus den intercellularen und incrustirenden Substanzen herstammen; denn mit der Entfernung dieser Umwandlungsproducte zerfällt nunmehr bei richtig geleitetem Versuch das Zellengewebe vollständig zu einem farblosen Haufwerk isolirter Zellen, welches in Wirklichkeit Papierfaser

in der vollkommensten Form darstellt und aus fast chemisch reiner Cellulose besteht.

Mehrere Aufbereitungsverfahren, welche auf eine ganz ähnliche Reaction unter Anwendung von Salpetersäure oder Königswasser basirt sind und zum Zweck der Darstellung von Papierstoff aus Holz längere Zeit in Ausführung waren, haben sich wegen der grossen Kosten der Reactionsmittel und aus anderen Gründen nicht praktisch bewährt. (Siehe Orioli's Verfahren, Seite 145.)

Durch die Einwirkung kaustischer Alkalilaugen unter Erhöhung von Temperatur und Druck wird die Zerfaserung des Zellengewebes und die Entfernung der incrustirenden Substanzen in viel kürzerer Zeit erreicht und es basirt auf dieser das nunmehr allein übliche technische Verfahren. In diesem Falle ist der chemische Vorgang im Wesentlichen der, dass die der Cellulose anhaftenden und in derselben eingelagerten Substanzen in Lösung übergeführt und der Hauptsache nach in saure Verbindungen verwandelt werden, welche sich mit dem Alkali verbinden.

Es wird bei dieser Reaction die alkalische Lauge je nach der Natur des Materials und Höhe der Operationstemperatur gelbbraun oder fast schwarz gefärbt und enthält dann neben grösseren Mengen von Kohlensäure dunkel gefärbte Körper, welche durch Säuren ausgefällt werden; diese sind theils harzartig und in Alkohol löslich, theils unlöslich. Der unlösliche Theil enthält unter anderen einen der Pectinsäure ähnlichen Körper. In der durch Säuren ausgefällten Flüssigkeit ist eine beträchtliche Menge syrupartiger, in Wasser löslicher, organischer Säuren enthalten. Siehe Anmerkung S. 141.

Es folgt hieraus, dass im Verlauf der Reaction mehr und mehr Alkali von den sich bildenden Säuren gesättigt und so unwirksam gemacht wird, und ergiebt sich daher die in der Technik wohlbekannte Nothwendigkeit, immer einen gewissen Ueberschuss von Alkali anzuwenden. Wird dieses unterlassen, so schlägt sich gegen Beendigung des Processes ein Theil der nur schwach sauren, dunkel gefärbten Substanzen auf der Faser nieder, wodurch dann grosse Schwierigkeiten in dem nachfolgenden Bleichen der Faser entstehen.

Je mehr das zu behandelnde Material einen holzartigen Charakter zeigt, desto energischer wirkend müssen die Mittel sein, welche zur Aufschliessung angewendet werden. Während so z. B. bei Esparto und ähnlichen Substanzen die Temperatur der kochenden Lauge schon ausreicht, erfordert das Stroh bei gleicher Concentration der Lauge eine Temperatur von circa 130 bis 150^0; eine noch höhere Temperatur erheischen die Laubhölzer und endlich eine beträchtlich höhere Temperatur und concentrirtere Lauge die Hölzer der Coniferen.

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass sich die Zersetzung oder Isolirung der Zellenelemente des Pflanzengewebes auch ohne An-

wendung von Druck bewerkstelligen lässt, wenn man die kaustische Lauge von entsprechend höherer Concentration in Anwendung bringt, allein es ist für die Praxis vortheilhafter, weniger concentrirte Lauge anzuwenden und die Wirkung derselben durch Erhitzen in geschlossenen Gefässen zu steigern.

Ueber die wahre chemische Natur der bei der Einwirkung der alkalischen Laugen auf verholztes Zellengewebe stattfindenden Reaction ist noch so gut wie nichts bekannt. Es kann jedoch mit Bestimmtheit angenommen werden, dass dieselbe nicht auf einer einfachen Sättigung schon vorhandener saurer Körper beruht, sondern es hat vielmehr den Anschein, dass in erster Instanz die einfach lösende Wirkung des Alkalis auf die Intercellular- und incrustirenden Substanzen als Hauptreaction sich geltend macht und erst im weiteren Verlauf der Reaction Körper entstehen, welche die Fähigkeit besitzen, das Alkali zu sättigen. Da nun diese lösende Wirkung des Alkalis nicht sowohl von der Menge als vielmehr von der Concentration der Lauge abhängt, so ergiebt sich hieraus ein wichtiger Fingerzeig für die praktische Ausführung des Processes. Demnach scheint es angemessen, zunächst so viel als möglich des anzuwendenden Alkalis in das Innere des Zellengewebes, also in die Intercellulargänge und in das Lumen der Zellen einzuführen und da anzuhäufen, wo es wirken soll, was am besten durch Tränken der zu behandelnden Stoffe mit entsprechend concentrirter Alkalilauge erreicht wird. Wird hierauf die Wirkung des Alkalis durch Anwendung von Wärme eingeleitet, so wird dieselbe unter den günstigsten Bedingungen sich geltend machen. Ganz anders verhält es sich, wenn, wie es gewöhnlich zu geschehen pflegt, das Alkali in einer grossen Menge Wasser gelöst verwendet wird; in diesem Falle kann dann zunächst nur der eben im Inneren des Zellengewebes enthaltene Antheil zur Wirkung kommen und nachdem derselbe erschöpft, bleibt es der nur langsam vor sich gehenden endosmotischen Wirkung überlassen, diesen Antheil durch neue von aussen zugeführte Mengen zu ersetzen. Da dieser Process unter erhöhter Temperatur vor sich geht und ohnedies unter diesen Umständen die Zellenmembran selbst, dem Alkali viel weniger Widerstand leistet, so ist, abgesehen von der längeren Dauer, ein beträchtlicherer Verlust von Cellulose unvermeidlich.

Diese zerstörende Wirkung erstreckt sich allerdings zunächst hauptsächlich auf die dünnwandigen Gewebe, welche von geringem Werth sind; aber es unterliegt keinem Zweifel, dass bei den gegenwärtig gebräuchlichen Methoden für die Darstellung des chemischen Holzstoffs auch ein sehr beträchtlicher Theil der eigentlichen Faser verloren geht, denn der Gesammtverlust an Cellulose beträgt in den meisten Fällen beinahe die Hälfte der im Holze enthaltenen Menge. Da ferner dieser Verlust durch eine oberflächliche Lösung der Zellenmembran überhaupt herbeigeführt wird, so wird hierdurch die Faser sehr ge-

schwächt und liegt hierin ein anderer sehr wesentlicher Nachtheil dieses Processes.

Die bei diesem Verfahren resultirende Faser ist nie ganz weiss oder farblos, sondern zeigt meistens einen braungelben oder grauen Farbenton, welcher von einer in der Zellenmembran zurückgebliebenen geringen Menge der während der Operation gebildeten dunkel gefärbten Substanzen herrührt. War die Wirkung des Alkalis eine erschöpfende und dadurch die incrustirende Substanz möglichst vollständig entfernt, so bietet die Bleichung keine Schwierigkeit. Man bedient sich hierzu der Chlorkalklösung in der beim Bleichen der Hadernstoffe üblichen Weise.

Die vor einigen Jahren von Tessié du Motay in Vorschlag gebrachte Anwendung von übermangansaurem Kalium zum Bleichen der vegetabilischen Fasern hat trotz der damit erzielbaren vortrefflichen Resultate auf Papierstoffe noch keine Anwendung gefunden. Bei diesem Verfahren wird das Bleichgut mit einer verdünnten Lösung des Permanganates behandelt und hierdurch die färbende Substanz der Faser oxydirt, indem sich Manganoxydhydrat auf der Faser niederschlägt. Durch ein nachfolgendes Bad mit einer Lösung von verdünnter schwefliger Säure wird letzteres reducirt und gelöst und so die Faser bei richtiger Leitung des Processes vollständig gebleicht. Im Vergleich mit Chlorkalk ist das Kalipermanganat trotz der bereits eingetretenen bedeutenden Ermässigung des Preises doch immer noch zu kostspielig [1]).

Die in den letzten Jahren mehrfach in Vorschlag gebrachte Anwendung des Ozons zum Bleichen hat bis jetzt noch zu keinen praktischen Resultaten geführt. Nach Versuchen, welche der Verfasser mit Espartofaser angestellt hat, scheint Ozon viel weniger energisch als Chlorgas zu wirken.

In der nun folgenden Aufzählung von Papiermaterialien sollen nur diejenigen aufgenommen werden, welche in neuerer Zeit zur Anwendung gekommen oder in Vorschlag gebracht worden sind.

Da in der Aufbereitung der Hadernstoffe keine neueren wesentlichen Verbesserungen stattgefunden haben und überhaupt dieser Gegenstand als hinlänglich bekannt angenommen werden darf, so kann hier wohl

[1]) Nach einer neuerdings veröffentlichten Modification dieses Verfahrens werden gleiche Theile *Sodium permanganate* und schwefelsaures Magnesium in lauwarmem Wasser gelöst und das vorher gehörig gereinigte Bleichgut mit dieser Lösung so lange behandelt, bis die Faser braun gefärbt erscheint. Durch ein Bad, welches 4 p. C. Schwefelsäure enthält, wird hierauf die braune Färbung wieder entfernt und schliesslich das Bleichgut noch mit einer Lösung von schwefliger Säure behandelt.

davon Umgang genommen werden, denselben näher zu beleuchten, obgleich die Hadernstoffe noch immer weitaus die wichtigsten Rohmaterialien für die Papierbereitung bilden.

Stroh.

Während in China das Stroh der verschiedenen Getreidearten schon seit den ältesten Zeiten zur Bereitung von Papierstoff verwendet wird und einen nicht unwesentlichen Theil des Rohmaterials für gewisse dort erzeugte Papiersorten liefert, hat die Benutzung desselben für den gleichen Zweck in Europa nur erst in neuerer Zeit wirkliche Bedeutung erhalten.

Soweit die Verarbeitung des Strohs in China bekannt ist, so scheint dieselbe auf dem für die Abscheidung der Pflanzenfaser aus den Rohstoffen dort allgemein üblichen Verfahren zu beruhen und darin zu bestehen, dass das Stroh mit oder ohne Zusatz von Kalk eine Art Wasserröste durchmacht, welche bis zur beginnenden Fäulniss gehend die Strohsubstanz erweicht und leichter zertheilbar macht. Dieser Behandlung folgt längeres Kochen mit Wasser und endlich die mechanische Aufbereitung durch Stampfen oder Stossen in Mörsern.

Mit diesen einfachen Hilfsmitteln gelingt es den Chinesen, einen Papierstoff zu erzeugen, welcher, wenn auch nicht farblos oder sonst fehlerfrei, doch ein für viele Zwecke recht brauchbares Papier liefert.

Es scheint, dass man in Europa um die Mitte des vorigen Jahrhunderts, und zwar zuerst in Deutschland, Versuche gemacht hat, das Stroh als Ersatzmittel für Hadern in Anwendung zu bringen, aber die damals erzielten noch sehr mangelhaften Resultate blieben lange für die Papierfabrikation fast werthlos, weil das erhaltene Product nur für sehr untergeordnete Zwecke verwendbar war.

Auf den ersten Blick mag es wohl überraschen, dass ein Material, welches, wie das Stroh, überall zugänglich, so reich an Cellulose und in anscheinend so günstiger Form sich darbietet, so lange unbenutzt blieb; allein bei eingehender Betrachtung finden sich Gründe genug, welche diese Verzögerung erklären.

In Europa scheint man auf Stroh die bis vor 50 Jahren noch fast allgemein für die Verarbeitung von Hadern übliche Methode des „Faulens“ nicht in Anwendung gebracht zu haben; man hat vielmehr von Anfang an die Zerfaserung des Strohs auf directerem Wege zu erreichen gesucht.

Man bemühte sich zunächst durch einfaches Maceriren [1]) oder

[1]) Schaeffer, Sämmtliche Papierversuche. Matthias Kopps, engl. Patent Nro. 2481, 1801.

Kochen mit Kalkmilch, welcher man hier und da geringe Mengen Aschenlauge oder Soda zusetzte, und durch nachherige Behandlung in den gebräuchlichen Stampfwerken eine taugliche Papierfaser zu erzeugen.

Durch die Einwirkung der Kalkmilch wird zwar die Strohsubstanz etwas erweicht, aber die Zerfaserung wird dadurch nur wenig befördert. Ausserdem wird durch diese Behandlung die Strohmasse tief gelb gefärbt, und ohne Anwendung grosser Mengen von Chlorkalk lässt sich dieselbe nicht bleichen. Man musste daher in dieser Periode darauf verzichten, gebleichten Papierstoff zu erzeugen, und blieb die Anwendung dieses primitiven gelben Strohstoffs auf die Herstellung gelber Packpapiere und Pappendeckel beschränkt, bei welchen weder die gelbe Farbe noch mangelhafte Zerfaserung in Betracht kommt.

Nachdem man im Laufe der letzten 40 Jahre in der Papierfabrikation etwas vertrauter mit der Anwendung von Chemikalien und besonders das Natron zugänglicher geworden war, machten sich erhebliche Fortschritte in der Aufbereitung des Strohs bemerkbar. Die viel energischere Wirkung des Natrons ermöglichte einestheils eine vollständigere Zerfaserung und anderentheils wurde durch dasselbe ein grosser Theil der gebildeten farbigen Substanzen in Lösung gebracht und entfernt. Obgleich nun damit die Möglichkeit der Erzeugung eines für viele Zwecke genügend starken und bleichbaren Papierstoffs nachgewiesen war, fand die Verarbeitung des Strohs doch nur geringe Verbreitung. Die Kosten der nöthigen Chemikalien waren nicht unbeträchtlich, aber weit mehr noch stand die Schwierigkeit im Wege, ein stets gleichmässiges Product zu erhalten, und es verlieh zumal das Auftreten noch unzertheilter Strohtheilchen auf der Oberfläche des Papiers demselben lange eine unliebsame Charakteristik. Noch vor wenigen Jahren hörte man daher von Sachverständigen vielfach die Meinung aussprechen, dass das Stroh überhaupt nicht geeignet sei, einen für bessere Papiersorten brauchbaren Stoff zu liefern.

Die Verwerthung des Strohstoffs trat erst in ein neues günstigeres Stadium, nachdem die, wie es scheint, von Amédée Mellier[1]) zuerst vorgeschlagene Behandlung des Strohs mit Natronlauge unter erhöhtem Druck allmälig in Anwendung kam.

Seit jener Zeit tauchte dann eine ganze Reihe von Methoden auf, welche zum Theil anfangs geheim gehalten wurden, und nach welchen sich gebleichter Strohstoff von mehr oder weniger guter Qualität darstellen lässt. Die Anwendung desselben wurde bald eine sehr allgemeine, da der unterdessen immer mehr zunehmende Mangel an Hadernstoffen einen Ersatz dieses Rohmaterials dringend nothwendig machte.

[1]) Mellier's Process wurde durch Ladet 1854 in Frankreich patentirt; unter Mellier's Namen 1855 in England und Amerika.

Die für die Aufbereitung des Strohs nach diesen neueren Methoden nothwendige Menge von Natron ist ziemlich beträchtlich und wurde dadurch die Rentabilität der Strohstofffabrikation trotz des billigen Rohmaterials sehr vermindert. Man scheint die Möglichkeit einer lohnenden Wiedergewinnung des Natrons aus den braunen alkalischen Mutterlaugen ganz übersehen zu haben und liess daher dieselben nebst den grossen Mengen gefärbter Waschflüssigkeiten einfach in die Bäche oder Flüsse ablaufen.

Die dadurch verursachte Verunreinigung der Flüsse erreichte besonders in einigen Gegenden Englands, wo gleichzeitig grosse Mengen von Esparto in ganz ähnlicher Weise verarbeitet wurden, einen solchen Grad, dass sich endlich das Parlament der Sache annehmen musste und zum Schutze der Flüsse eine Commission einsetzte, welche mit Entschiedenheit auf die Beseitigung des auch noch durch andere Fabrikationszweige verursachten und immer mehr überhand nehmenden Uebels drang. In Folge dessen sah man sich nun gezwungen, diese braunen alkalischen Strohlaugen zu verdampfen und durch Einäschern des Rückstandes das Natron wieder zu gewinnen.

Die Papierfabrikanten betrachteten diese Zwangsmaassregel anfangs als eine grosse Last, und entschlossen sich ungern, mit dieser für sie neuen chemischen Operation sich zu befassen. Nachdem man aber bald vielfache Verbesserungen in den dazu nöthigen Abdampfapparaten und in dem Verfahren überhaupt eingeführt hatte, stellte es sich heraus, dass die Wiedergewinnung des Natrons die Kosten der Strohstoffbereitung nicht unwesentlich reducirt, und es hat dieser Umstand zu der endlichen allgemeinen Einführung dieses Fabrikationszweiges sehr erheblich beigetragen.

Für den vorliegenden Zweck erscheint es besonders angemessen die ursprüngliche Methode von Mellier anzuführen und zwar nicht allein, weil sie überhaupt das erste ausführlich veröffentlichte Verfahren ist, sondern auch, weil sie in Wirklichkeit alle die wesentlichen Punkte in sich schliesst, welche noch heute für diese Operation maassgebend sind.

Da das Stroh sehr häufig fremde Pflanzenstoffe und Unreinigkeiten enthält, welche der Einwirkung der Chemikalien widerstehen und dann später als lästige Verunreinigung im Papier zum Vorschein kommen, so ist bei der Darstellung von Strohstoff, welcher für bessere Papiere bestimmt ist, vor Allem darauf zu achten, dass durch eine vorausgehende Handscheidung dasjenige möglichst entfernt wird, was der Erfahrung nach dem Verkochungsprocess grösseren Widerstand leistet als das Stroh selbst. Das ausgesuchte Stroh wird dann durch eine Häckselmaschine in etwa 2 cm lange Stückchen geschnitten und diese dann durch eine Spreumühle von den schwereren Gliederknoten und sandigen Beimengungen möglichst befreit.

Nach Mellier's ursprünglicher Patentbeschreibung wird das so vorbereitete Stroh zunächst mit Wasser ausgekocht und dann in einen rotirenden Kessel mit Natronlauge von 2 bis 3° Baumé = 1·013 bis 1·020 Vol.-Gew. im Verhältniss von 350 bis 400 l für je 51 Kg Stroh während drei Stunden unter einem Dampfdruck von 70 bis 80 Pfd., also auf circa 150 bis 155° C. erhitzt. Der Kessel rotirt langsam und macht nur eine bis zwei Umdrehungen per Minute. Die Erhitzung desselben geschieht durch Dampf von entsprechender Spannung, welcher, an der einen Axe eintretend, durch ein besonderes Röhrensystem circulirt und an der anderen Axe ausströmt, so dass das Wasser des condensirten Dampfes sich nicht mit dem Inhalt des Kessels vermischen kann, wodurch vermieden, dass die Lauge mit dem Fortschreiten der Operation immer mehr und mehr verdünnt wird. Nach Beendigung der Digestion wird der Dampf abgestellt und die nöthige Abkühlung des Kesselinhalts durch kaltes Wasser bewirkt, welches nun in das Dampfröhrensystem eingeführt wird. Sobald kein Dampfdruck mehr im Kessel ist, wird derselbe geöffnet, der noch heisse Inhalt entleert und nachdem die Lauge abgelaufen, mittelst des bei der Abkühlung des Kessels erhaltenen heissen Wassers gewaschen, dann etwa eine Stunde lang in heissem Wasser stehen lassen, welches mit Salzsäure oder Schwefelsäure im Verhältniss von 2 p. C. des producirten Strohstoffs angesäuert ist. Nachdem der Strohstoff endlich mit kaltem Wasser vollständig gewaschen, wird er in der gebräuchlichen Weise mit Chlorkalklösung gebleicht.

Der nach dieser Methode dargestellte Papierstoff ist von sehr guter und gleichmässiger Beschaffenheit und wird nun der vollständigen Vertheilung und Mischung der Faser halber auf einem ganz stumpf gestellten Holländer oder einem Kingslands-Centrifugal-Holländer zu Ganzzeug verarbeitet[1]), welches für sich, oder was gewöhnlich der Fall ist, mit Hadernstoffen und anderen Zusätzen vermischt auf die Papiermaschine gebracht wird.

Die Methoden, welche gegenwärtig zur Darstellung des Strohstoffs im Gebrauch sind, unterscheiden sich von der eben angeführten nicht sowohl in der chemischen Operation selbst als vielmehr in der Art und Weise, in welcher dieselben ausgeführt werden.

So werden statt der rotirenden Kessel häufig festliegende oder aufrechtstehende cylindrische Kessel benutzt. Je nach Umständen giebt man der einen oder anderen Form den Vorzug. Die rotirenden Kessel

[1]) Die dicht aneinander liegenden Bastzellen des Strohs haben eine gewisse Neigung selbst nach der vollständigen Entfernung der Intercellularsubstanz in losem Zusammenhang die ursprüngliche Form der Strohsubstanz beizubehalten und wenn sie in das Papier übergehen, als scheinbar unzersetzte Strohtheilchen aufzutreten. Man hat daher in neuerer Zeit besondere Maschinen construirt, welche, ohne die Faser weiter zu zerkleinern, diese Faserpartieen vollständig zertheilen.

bewirken eine bessere, sich fortwährend erneuernde Berührung des Strohs mit der Lauge, haben aber den Uebelstand, dass sich der Strohstoff besonders bei zu schneller Bewegung leicht in kleine Knoten zusammenballt, die sich dann nur schwierig in den folgenden Operationen zertheilen lassen.

In den gewöhnlich sehr langen horizontal festliegenden Kesseln bringt man zuweilen an einer durch die ganze Länge gehenden Axe schraubenförmig gestellte Rührschaufeln an, welche die Masse in gelinder Bewegung erhalten und auch dazu dienen, nach der Beendigung der Verkochung den Kesselinhalt durch ein am Ende des Kessels angebrachtes Mannloch zu entfernen. Diese Art Kessel wird nicht selten durch directe Feuerung erhitzt; doch in den meisten Fällen geschieht dieses, was immer auch die Construction der Kessel sein mag, durch directes Einleiten von entsprechend gespannten oder in selteneren Fällen von überhitztem Dampf.

In Amerika hat man unter Anderem auch eine Modification eingeführt, welche darin besteht, dass der aufrecht stehende Kessel unten im Inneren mit einer Siebvorrichtung versehen ist, durch welche die Lauge während der Operation mittelst einer Centrifugalpumpe abgezogen, durch eine lange spiralförmige Röhre, welche in einem Feuerraume steht, getrieben wird, um oben in den Digestor wieder einzutreten und so die Erhitzung des Kesselinhalts zu bewirken [1]).

Ein Verfahren, welches besonders in Deutschland und Oesterreich in den letzten Jahren sehr in Aufnahme gekommen ist und welches nach allgemeinem Urtheil recht günstige Resultate liefert, wurde von Hector J. Lahousse [2]) eingeführt.

Nach diesem wird das vorbereitete Strohhäcksel zunächst in einem kugelförmigen Kessel vollständig mit starker Natronlauge getränkt, nachdem die überschüssige Lauge abgelassen, in einem cylindrischen rotirenden Kessel übergefüllt, worin es vier bis sechs Stunden lang mittelst Dampf von 60 Pfd. Druck, welcher durch ein im Inneren des Kessels angebrachtes Röhrensystem vertheilt einströmt, erhitzt wird. Nach Beendigung dieser Operation wird die Lauge abgelassen und der Inhalt im Kessel selbst mit heissem Wasser mehrmals gewaschen, dann im Holländer warm gebleicht und endlich durch einen sogenannten Stoffraffineur die Zertheilung der noch zusammenhängenden Faserpartien vervollständigt.

Um nach dieser Methode 100 Kilo gebleichten, lufttrocknen Strohstoff zu erzeugen, braucht man 200 Kilo Stroh, 26 Kilo kaustische Soda und 10 Kilo Chlorkalk.

[1]) John Dixon, Patent in Amerika 1864. [2]) Lahousse, Die Papierindustrie von Dr. Rud. Weber. Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873. Braunschweig 1874. E. Twerdy, Offic. Ausstellungsber. Papierindustrie, Wien 1873.

Wohl nicht mit Unrecht legte man früher grossen Werth auf das der eigentlichen Digestion des Strohs mit Natronlauge vorausgehende Auskochen mit Wasser, denn es unterliegt keinem Zweifel, dass dadurch eine nicht unerhebliche Ersparniss an Natron erzielt wird. Da man aber nunmehr die Wiedergewinnung des letzteren allgemein eingeführt hat, so ist es von geringer Bedeutung, welche Quantität Natron zur Anwendung kommt; es wird daher wohl nur noch selten diese an und für sich zeitraubende Operation der Extraction des Strohs mit Wasser ausgeführt.

Dennoch hat neuerdings Charles Cresson[1]) in Philadelphia (Amerik. Patent 1871) wieder auf diesen Gegenstand aufmerksam gemacht und hervorgehoben, dass durch die Extraction mit Wasser, besonders unter erhöhtem Druck ein bedeutender Antheil von den nutzlosen Bestandtheilen des Strohs in Lösung gebracht und dadurch entfernt werden, welche bei der jetzt gebräuchlichen directen Behandlung mit Natronlauge die Anwendung einer entsprechend grösseren Menge von Natron nöthig macht. Dieser Behandlungsweise des Strohs stellt sich in der Praxis der Umstand entgegen, dass der wässerige Auszug des Strohs wie überhaupt alle Pflanzenextracte eiserne Gefässe stark angreift und das Auskochen mit Wasser daher nicht wohl in den gebräuchlichen Digestoren vorgenommen werden kann.

Als Ersatzmittel für das Aetznatron oder das zuweilen gebrauchte kohlensaure Natrium hat man mehrfach das Schwefelnatrium vorgeschlagen. Schon 1855 liess sich J. L. Jullion den Gebrauch der Schwefelalkalien und des Schwefelcalciums für sich oder in Verbindung mit

[1]) Cresson giebt in seiner Patentbeschreibung an, dass sich aus dem Stroh mehr als 70 p. C. seines Gewichtes durch Wasser ausziehen lassen; die Quantität hängt von der Länge der Einwirkung und Höhe der Temperatur ab. Dieses ist jedoch ein extremer Fall und offenbar wird hierbei auch ein sehr wesentlicher Theil der Cellulose zerstört. Durch Kochen mit Wasser in offenen Gefässen lassen sich 12 bis 20 p. C. ausziehen und das so extrahirte Stroh kann durch Behandlung mit 14 p. C. (der ursprünglichen Strohmenge) von kaustischem Natron bei 45 Pfd. Druck in Strohstoff verwandelt werden, welcher 20 p. C. Chlorkalk zum vollkommenen Bleichen erfordert. Ebenso lässt sich Stroh mit 7 Thln. Wasser bei 100 bis 120 Pfd. Dampfdruck eine Stunde lang behandelt durch zweistündige Digestion mit 11 p. C. Natron bei 70 Pfd. aufschliessen und erfordert der Stoff zur Bleichung 12 p. C. Chlorkalk. Das günstigste Resultat lässt sich erhalten durch Ausziehen des Strohs mit 7 Thln. Wasser bei 60 bis 80 Pfd. während einer halben bis einer Stunde und nachfolgende Digestion mit 10 bis 12 p. C. Natron bei 45 bis 50 Pfd.

Bei Versuchen, welche vom Verfasser ausgeführt wurden, wurden durch Auskochen von verschiedenen Sorten Weizenstroh in offenem Gefässe 8 bis 10 p. C. bei 100^0 getrockneter Extract erhalten, welcher nahe die Hälfte der Aschenbestandtheile und darunter 30 p. C. der Kieselsäure des angewandten Strohs enthielt.

ätzenden Alkalien zum Zweck der Papierstoffbereitung aus der Banane, dem Zuckerrohr, Schilfrohr und Stroh in England patentiren, und neuerdings wurde die Anwendung des Schwefelnatriums von Eaton in Amerika patentirt. Obgleich diese Form des Alkalis wesentlich billiger ist und, wie man behauptet, besser wirkt als das Natron selbst, so ist doch bis jetzt über den praktischen Werth desselben noch nichts bekannt geworden.

So einfach die Fabrikation des Papierstoffs aus Stroh nach dem angeführten Verfahren auch erscheinen mag, so existiren doch selbst heute noch nur wenige Fabriken, welche ein tadelloses Product erzeugen. In den meisten Fällen begnügt man sich damit, eine Faser zu erhalten, welche gut genug ist, als Füllungsmaterial in Verbindung mit Hadernstoff zu dienen, wobei es also auf die Zähigkeit der Strohfaser nicht besonders ankommt. Da es bei dieser Fabrikation gewöhnlich auf eine Massenproduction abgesehen ist, so ist hier die Hauptaufgabe, eine möglichst grosse Quantität in möglichst kurzer Zeit zu erzeugen [1]).

Es wurde schon in der Einleitung angeführt, dass die Hauptmenge der Intercellularsubstanz der holzartigen Gewebe, unter welche man in diesem Falle auch die Substanz des Strohhalms, obgleich sie vorherrschend aus Bastfasern zusammengesetzt, rechnen kann, für sich weder in Wasser noch verdünnten Alkalien löslich ist und nur durch längere Einwirkung bei entsprechend hoher Temperatur in lösliche Körper verwandelt wird. Ebenso verhalten sich die incrustirenden Substanzen und der durch Eintrocknen unlöslich gewordene Zelleninhalt.

Da nun der Aufbereitungsprocess des Strohs und ähnlicher Pflanzenmaterialien darauf hinausgeht, durch Entfernung dieser Substanzen die Zellen zu isoliren und die Zellenmembran von den incrustirenden Einlagerungen zu befreien, so ist leicht verständlich, dass hierzu eine gewisse Zeit nöthig ist, um das osmotische Eindringen der Agentien möglich zu machen und die selective Wirkung derselben zu voller Geltung zu bringen. Es lässt sich durch Anwendung kräftigerer Mittel der Verlauf des Processes nicht beschleunigen, ohne dass dadurch der relative Unterschied in der Widerstandsfähigkeit zwischen der Cellulose und den incrustirenden Substanzen gegen die wirkenden Agentien vermindert wird, was zur Folge hat, dass auch ein mehr oder weniger beträchtlicher Theil der Cellulose gelöst oder oberflächlich angegriffen und dadurch ihrer Festigkeit beraubt wird.

[1]) Da der im Magen der Thiere vor sich gehende Verdauungsprocess den grössten Theil der Cellulose und besonders die resistentere Faser weniger angreift, so hat man schon mehrmals vorgeschlagen, die Nahrungsstoffe z. B. von Stroh durch Verfütterung auszunützen und dann die Excremente auf Papierfaser zu verarbeiten. Da durch Auslaugen mit Wasser auch die Verwerthung der Düngstoffe ermöglicht würde, so ist nicht zu verkennen, dass dieser Vorschlag Manches für sich hat.

Die Zellen, welche die Stroharten zusammensetzen, sind nicht gleichartig, und obwohl die Hauptmasse aus den derberen Bastzellen oder Fibrovasalbündeln besteht, tritt ein nicht unwesentlicher Theil in der Form von Oberhautzellen und dünnwandigen Gefässen auf, welche der lösenden Wirkung der Alkalien weniger Widerstand leisten. Gegen die Aussenseite des Halmes sind die Zellen besonders dicht aneinander gedrängt und es leistet daher dieser Theil dem Eindringen und der Wirkung der alkalischen Lauge längeren Widerstand.

Obwohl die Bastzellen der Stroharten sich von der sehr ähnlichen Bastzelle des Flachses durch eine geringere Wandverdickung unterscheiden und dieser an Festigkeit nicht gleichkommen können, selbst wenn sie frei von Incrustation wären, so lässt sich doch aus Stroh durch besonders vorsichtig geleitete und langsame Behandlung eine Faser abscheiden, welche selbst das beste fabrikmässig dargestellte Product weit übertrifft. Es mag dies als Beweis dienen, dass der Faser des Strohs an und für sich nicht jene Eigenschaften zukommen, welche dieselbe häufig in so unvortheilhafter Weise charakterisiren, sondern dass diese vielmehr durch die Unvollkommenheit des Aufbereitungsprocesses hervorgebracht werden.

Die früher allgemein verbreitete Ansicht, dass die Kieselsäure derjenige Körper ist, welcher die Festigkeit der Halmen der Gramineen bedingt und den Fasern derselben die charakteristische Starrheit verleiht, hat sich, wie es scheint, unter den Technikern, welche sich mit Strohstofffabrikation befassen, nicht allein erhalten, sondern es wird von dieser Seite auch der Widerstand, welchen die Strohsubstanz dem Aufbereitungsprocess überhaupt entgegensetzt, noch häufig dieser offenbar unschuldigen Substanz zugeschrieben. Nicht selten wird daher der chemische Zerfaserungsprocess des Strohs geradezu „Entkieselung“ genannt [1]).

Obgleich nun die Unzulässigkeit dieser Ansicht sich aus dem, was in der allgemeinen Einleitung über die Natur des Zellengewebes erwähnt wurde, von selbst ergiebt, so dürfte es hier vielleicht doch am Platze sein, noch einige weitere Gegengründe anzuführen.

Der Gehalt der Kieselsäure variirt nicht allein in den verschiedenen Stroharten, sondern auch in derselben Art sehr beträchtlich und zwar ohne, dass dieses auf die Natur der Strohsubstanz einen bemerklichen Einfluss hat. Wie die 2·5 bis 5·0 p. C. betragende Menge von Kieselsäure in einer so voluminösen Substanz wie Stroh ein solch wunderbares Bindemittel abgeben kann, wäre selbst unter der Voraussetzung undenkbar, dass die ganze Menge derselben ausserhalb der Zellenwände angelagert sei und so gleichsam die Intercellularsubstanz

[1]) Hahn, Deutsch. Industrieztg. 1871, 133; Dingl. pol. J. CC, 332; Wagn. Jahresber. 1871, 381; O. Krieg, Dingl. pol. J. CXCVI, 571.

bilde. — Wir wissen aber durch die ausführlichen Untersuchungen von H. v. Mohl[1]), dass die Kieselsäure zum Theil in der Zellhaut selbst wie ein integrirender Theil ihres molecularen Baues aufgenommen wird, ohne dass dadurch die Biegsamkeit, Dehnbarkeit und Quellungsfähigkeit beeinträchtigt wird. Ausserdem haben directe Versuche von Arendt und Knop[2]) und von Sachs[3]) den Nachweis geliefert, dass sich mit Hilfe der Wassercultur ganz normal gebildete Gräser, wie Mais, Weizen, Gerste und Hafer, ziehen lassen, deren Aschen nicht ein Procent Kieselsäure enthalten.

Lawes & Gilbert (Privatmittheilung) haben die Beobachtung gemacht, dass gut gereiftes Stroh, in welchem also die Verholzung und die damit gleichen Schritt haltende Zunahme der Starrheit der Strohsubstanz das Maximum erreicht hat, sogar weniger Kieselsäure als unreifes Stroh enthält.

Versuche des Verfassers haben ergeben, dass noch grünes Stroh trotz des Mehrgehaltes an Kieselsäure durch die übliche Behandlungsweise leichter aufgeschlossen wird als ganz reifes. Ferner zeigte eine Quantität Weizenstroh, welches acht Tage mit mässig verdünnter kalter Fluorwasserstoffsäure in Berührung war, nach vollständigem Auswaschen nicht die geringste Veränderung oder Neigung sich zu zerfasern. Der Einwirkung verdünnter Alkalien gegenüber verhielt sich das so behandelte Stroh genau wie das ursprüngliche, obgleich alle Kieselsäure aus demselben entfernt war. Ausser einer Spur Eisenoxyd enthielt dasselbe keine mineralischen Bestandtheile mehr.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Kieselsäure nicht als Bindemittel der Strohzellen angesehen werden kann, ergiebt sich aus dem Verhalten der Strohsubstanz gegen die F. Schulz'sche Mischung (von Salpetersäure und chlorsaurem Kalium), gegen feuchtes Chlor, Bromwasser und gegen verdünnte Chromsäure, denn diese Reagentien bewirken die Isolirung der Zellen mit grosser Leichtigkeit, ohne dass die Kieselsäure entfernt wird. Aber selbst durch abwechselnde Behandlung der Strohsubstanz mit sehr verdünnter Chlorkalklösung und warmem verdünntem Ammoniak lässt sich die vollständige Zerfaserung bewerkstelligen.

Die Thatsache, dass sich dem Stroh durch einfaches Auskochen mit Wasser beinahe ein Drittel des ganzen Kieselsäuregehalts entziehen lässt, spricht schon dafür, dass die Kieselsäure in einer sehr löslichen Form im Stroh enthalten ist, und daher die Entfernung derselben (wenn dies wirklich die Aufgabe des Strohstoffprocesses wäre) keine Schwierigkeit verursachen kann.

Ueber die aus den verschiedenen Stroharten fabrikmässig erziel-

1) v. Mohl, Sachs' Handb. d. Exper. Phys. d. Pflanzen 1865, 152.
2) Knop, Lehrb. d. Agriculturchem. 219. 3) Sachs, Handb. d. Exper. Phys. d. Pflanzen 150.

bare Ausbeute an Strohstoff oder Papierfaser werden sehr abweichende Angaben gemacht und es scheint, dass man nur in seltenen Fällen im Stande ist, sich genaue Rechenschaft über diesen wichtigen Punkt zu geben. Diese etwas überraschende Thatsache findet ihre Erklärung, wenn man in Erwägung zieht, dass der Strohstoff fast nie für sich allein auf Papier verarbeitet wird und daher das Betriebsresultat der Fabrik keinen sicheren Aufschluss geben kann, wie viel jedes der einzelnen Rohmaterialien an wirklicher Papierfaser liefert. Directe Wägeversuche auszuführen ist wegen der grossen Masse allzu beschwerlich und andererseits ist es sehr schwierig, zuverlässige Durchschnittsproben des noch nassen Products zu nehmen. Es lässt sich daher vermuthen, dass die Angaben über Ausbeute im Grossen nur in sehr seltenen Fällen auf genaue Bestimmungen basirt sind, und dass dieselben vielmehr nur als „schätzungsweise" aufzufassen sind.

Früher nahm man an, dass circa 30 bis 35 p.C. vom Gewichte des Strohs an Papierfaser erhalten werden. Carl Hofmann [1]) in seisem Werke über Papierfabrikation giebt an, dass nach seiner Erfahrung in den amerikanischen Fabriken in der Regel nicht mehr als 33 p.C. erhalten werden. Nach den von Payen [2]) gemachten Mittheilungen werden in der wohlbekannten Papierfabrik von M. Dambricourt zu St. Omer, welche schon seit längerer Zeit ausgezeichneten Strohstoff producirt, 40 p.C. erhalten. Von den in neuerer Zeit empfohlenen Verfahren wird angegeben, dass sie alle mindestens 50 p. C., ja einige sogar 60 p.C. gebleichten Strohstoff liefern.

Zur Beurtheilung dieser Frage ist vor Allem die Zusammensetzung der Stroharten in Betracht zu ziehen und möge hierzu die von Emil Wolff über die Zusammensetzung und den Nahrungswerth der wichtigsten Nutzpflanzen (Landwirthschaftl. Kalender 1867, S. 7) gegebene Tabelle dienen.

[1]) Hofmann, Practical Treatise on the Manufacture of Paper. Philadelphia 1873. [2]) Payen, Précis. d. chim. industr. II, 668.

	Winter-roggen.	Winter-dinkel.	Winter-gerste.	Winter-weizen.	Sommer-gerste.	Hafer.	Mais.
Wasser	14·3	14·3	14·3	14·3	14·3	14·3	14·0
Organische Bestandtheile	82·5	79·7	80·2	80·2	79·7	80·7	82·0
Asche	3·2	6·0	5·5	5·5	7·0	5·0	4·0
Fett und Wachs .	1·3	1·4	1·4	1·5	1·4	2·0	1·1
Stickstoffhaltige Körper	1·5	2·0	2·0	2·0	3·0	2·5	3·0
Stärke, Zucker, Gummi, Pectin .	25·7	26·3	28·4	28·7	31·3	36·2	37·9
Cellulose	54·0	50·5	48·4	48·0	43·0	40·0	40·0

Die Analysen von Weizen- und Roggenstroh, nach der S. 27 angegebenen Methode ausgeführt, ergab folgende Resultate:

	Winterweizen-stroh	Winterroggen-stroh
Wasser	10·39	11·75
Wasserextract	8·52	9·34
Fett und Wachs	1·58	1·99
Cellulose	49·17	49·22
Incrustirende Substanzen u. pectoseartige Körper aus dem Verluste bestimmt. .	30·34	27·70

Obgleich man nun annehmen kann, dass die als Papierfaser verwendete Cellulose mit einem Wassergehalt von 5 bis 6 p. C. auftritt, so würde eine Ausbeute von 50 p. C. Strohstoff immer noch voraussetzen, dass nur einige wenige Procente der im Stroh enthaltenen Cellulose während der Aufbereitung verloren gehen und das Rohmaterial in ebenso normalem Zustande verarbeitet wird, als das Material, welches zur obigen Analyse verwendet wurde. Dass weder das Eine noch das Andere der Fall ist, ist mehr als wahrscheinlich.

Es ist nachgewiesen, dass bei der Behandlung von Stroh und ähnlichen Pflanzenstoffen mit selbst verdünnter Natronlauge unter erhöhetem Drucke die dünnwandigen Gewebeelemente zum grossen Theil gelöst werden und daher die resultirende Cellulose offenbar beträchtlich

Bayerische
Staatsbibliothek
München

weniger ausmachen muss, als durch die analytische Methode erhalten wird[1]).

Bei Versuchen, welche der Verfasser im Kleinen mit verschiedenen Stroharten (Weizenstroh) ausführte, und welche möglichst genau Mellier's Processe nachahmten, wurde nie mehr als 32 bis 35 p. C. trockene und reine Cellulose erhalten.

Es lässt sich daher wohl annehmen, dass bei den hohen Angaben über die Ausbeute an Strohstoff nicht allein der Wassergehalt, sondern auch die nicht unbeträchtlichen Procente von Porcellanthon und ähnlichen Beschwerungsmitteln eingerechnet sind, welche in der Fabrikation des Papiers zugesetzt schliesslich als Papiermasse in Rechnung kommen.

Ziemlich übereinstimmend wird angegeben, dass das Roggenstroh nicht allein, wie dessen Zusammensetzung erwarten lässt, die grösste Ausbeute, sondern auch die beste Qualität von Strohstoff liefert.

Das Maisstroh welches im vorigen Jahrhundert schon in Italien und in neuerer Zeit wieder in Oestereich und Amerika zur Papierstoffbereitung verwendet wurde, scheint sich nicht zu bewähren. Trotz der seiner Zeit darüber erschienenen, ausserordentlich günstigen Berichte wurde die Verarbeitung dieses Materials in der zu diesem Zwecke besonders eingerichteten Schlegelmühle bei Wien bald wieder aufgegeben. Ueber den eigentlichen Grund dieses Misslingens ist nichts Genaueres bekannt geworden. Vermuthlich war die Ausbeute eine zu geringe, denn bei genauerer Betrachtung des Maisstengels wird ersichtlich, dass derselbe aus einer verhältnissmässig sehr dünnen äusseren Faserschicht besteht, welche mit einem von Gefässbündeln spärlich durchsetzten Markgewebe ausgefüllt ist und daher in Wirklichkeit nur sehr wenig Fasercellulose enthält.

Später versuchte man die Kolbenblätter oder Lischen allein zu verwenden, aber mit kaum besserem Erfolg. Auch bei den Maislischen tritt ein sehr beträchtlicher Theil des Zellengewebes als Parenchymgewebe auf, welches für Papierstoff untauglich im Laufe der Operation als eine klebrige Masse abgeschieden wird und daher die Ausbeute der an und für sich sehr guten Papierfaser jedenfalls nur eine verhältnissmässig geringe sein kann[2]).

[1]) Selbst bei der Verarbeitung von Haderstoffen tritt ein sehr beträchtlicher Verlust ein; es wird angenommen, dass dieser je nach der Reinheit des Materials 20 bis 40 p. C. beträgt.

[2]) Einige vom Verfasser mit Maiskolbenblättern ausgeführte Versuche ergaben, dass dieselben bei einem Wassergehalt von 9·7 p. C., neben 4·4 p. C. in Wasser und 0·1 p. C. in Alkohol und Benzol löslichen Bestandtheilen, 45 p. C. Cellulose enthalten. Diese 45 p. C. Cellulose sind aber in Wirklichkeit nur 15 Thle. Papierfaser, während die übrigen 30 Thle., von dem Parenchymgewebe herrührend, für die Papierfabrikation so gut wie untauglich sind. Aus diesem Resultate geht zur Genüge hervor, warum die Verarbeitung dieses Materials keinen praktischen Erfolg haben konnte.

Es ist hier vielleicht am Orte, daran zu erinnern, dass das Stroh zur Zeit der Samenreife sehr schnell seine relative Zusammensetzung ändert und zwar unabhängig von der Reife der Samen selbst. Das kurz vor gänzlicher Reife geerntete Stroh enthält ungleich mehr in Wasser lösliche Substanzen und in demselben Grade, in welchem dasselbe aus diesem Grunde als Futtermaterial den Vorzug verdient, wird es für die Papierfabrikation weniger ergiebig sein.

Nach Wheeler[1]) lässt sich auch das Rapsstroh mit Vortheil auf Papierfaser verarbeiten, doch ist bis jetzt nichts darüber bekannt geworden, ob dieses Material irgendwo für diesen Zweck Verwendung gefunden hat.

Esparto, Halfa oder Alfa.

Diese Grasart, welche an der mittelländischen Meeresküste von Spanien und an der Nordküste von Afrika, von Aegypten bis Mogador einheimisch ist, wurde schon seit den ältesten Zeiten seiner Zähigkeit halber zur Herstellung von Matten, Tauen und Flechtwerk benutzt und als eine Pflanze von grosser Wichtigkeit häufig von römischen Schriftstellern unter dem Namen *Spartium* erwähnt[2]). In der spanischen Volkssprache wird dasselbe *atocha* oder *raigon*, in Afrika *Halfa* oder *Alfa* genannt[3]).

Linné benannte die Pflanze *Stipa tenacissima*, in neuerer Zeit wird sie aber gewöhnlich als *Macrochloa tenacissima*[4]) aufgeführt.

Das im Handel vorkommende Esparto besteht aus den langen und dünnen Blättern der Pflanze. Im jugendlichen Zustand sind dieselben flach, bei weiterer Entwickelung legen oder rollen sich aber die beiden Hälften des Blattes so fest und vollkommen aneinander, dass sie besonders im trockenen Zustand eine cylindrische, drahtförmige oder binsenartige Form annehmen, welche bei oberflächlicher Beobachtung keine Aehnlichkeit mit einem Grasblatt erkennen lässt.

Nur an der Basis, wo das Blatt am Stamme angewachsen war, bleibt ein kurzes Stück als sehr schmales, aber dickes Blatt erhalten. Durch Biegen des zusammengerollten Blattes, besonders im feuchten

[1]) Wheeler, Verhdl. d. niederösterr. Gewerbev. 1859, 398; Wagn. Jahresber. 1859, 552. [2]) Nicht zu verwechseln mit *Spartium junceum*, welches schon zu Homer's Zeiten zu Schiffsseilen und Flechtwerk benutzt wurde. Leunis, Botanik. Horatius (Epodes IV). Livius (XXII). Plinius (Hist. Nat. XI, 8). [3]) R. Johnston, Journ. Soc. Arts. 1871, 96. J. Barse, Centralbl. f. deutsch. Papierfabr. 1864, 69. Report of the Commiss. of Agricult. Washington 1868. In diesem ausführlichen Berichte über Esparto wird unter Anderem erwähnt, dass sich eine ganz ähnliche Pflanze in grosser Menge in New Mexico findet. Ber. d. deutsch. Consul. in Tunis. Wagn. Jahresber. 1872. [4]) Kunth, Enumeratio Plant. Vol. I, part. I, 179.

Zustande, wird die Spalte leichter sichtbar und ebenso auf dem Querschnitt, wo dann die beiden halbkreisförmigen Hälften deutlich hervortreten. Die trocknen Blätter sind gewöhnlich von hellgrüngelber bis gelber Farbe, zeigen eine ausserordentliche Zähigkeit und erreichen je nach dem Standort eine Länge von 15 cm bis 1 m und eine Dicke von 1·5 bis 4·0 mm.

Das feine, am meisten geschätzte spanische Esparto hat eine ziemlich gleichmässige Dicke von 1 mm und eine Durchschnittslänge von 35 bis 40 cm.

Die Espartopflanze scheint besonders auf armem und trocknem Kalkboden in der Nähe der Seeküste und auf den benachbarten Thalabhängen zu gedeihen. Sie bildet mit ihren niedrigwachsenden Wurzelstöcken, aus welchen im Frühjahre die Blätter hervortreiben, binsenartige Büschel von 0·5 bis 3 m im Umfange. Die Blätter werden in der trocknen Jahreszeit, von August bis October, durch Abreissen mit der Hand (oder Aufdrehen auf einen Stock) gesammelt.

In Tunis, Tripolis und anderen Gegenden von Afrika findet sich das Esparto im Naturzustand oft von grosser Länge und entsprechender Dicke; man hat diese Pflanzen als von dem eigentlichen Esparto verschiedene Arten, als *Stipa gigantea* und *Macrochloa arenaria* (Kunth) aufgeführt. Nachdem jedoch durch ein regelmässiges Einsammeln des Esparto und Entfernen der abgestorbenen Blätter diese Pflanzen gewissermaassen unter Cultur gebracht werden, nehmen die Blätter mehr und mehr den Charakter des kleineren und dünneren, aber höher geschätzten spanischen Espartos an.

Zuweilen wird als Stammpflanze des Espartos auch *Lygeum spartum* aufgeführt; diese ist aber eine andere der *Macrochloa* in vieler Beziehung ähnliche in das Geschlecht der *Phalarideen* gehörende Grasart, welche sich in der Gegend von Barcelona findet und unter dem Namen *Albardine* exportirt wird. Die langen, ebenfalls cylindrisch gerollten Blätter sind dem echten Esparto zum Verwechseln ähnlich und nur in der Art und Weise, wie sie aus dem Wurzelstock hervortreten, zeigen sie eine merkliche Verschiedenheit. Das Albardine in Masse ist jedoch leichter vom Esparto zu unterscheiden, da es zum grossen Theil aus den ganzen Schösslingen, welche Blätter und gegliederte Fruchthalme enthalten, besteht. Wohl aus diesem letzteren Grunde wird dem Albardine ein viel geringerer Werth beigelegt, was wohl auch die Ursache sein mag, dass dieser Artikel in den letzten Jahren aus dem englischen Handel fast gänzlich verschwunden ist.

Ausser den schon im Eingang angeführten vielfachen Nutzanwendungen, welche das Esparto im Heimathlande findet, wird dasselbe seit einiger Zeit in Spanien auch als Ersatzmittel für Rosshaar gebraucht und für diesen Zweck auf einfache Weise zerfasert und gekräuselt.

Als Papiermaterial trat das Esparto erst im Anfang der funfziger

Jahre auf, und obgleich man schon auf der Londoner Ausstellung 1851 Proben der Espartofaser nebst dem daraus verfertigten Papier ausgestellt hatte, so dauerte es doch noch volle 10 Jahre, bis die Verwendung in dieser Richtung eine Bedeutung erlangte.

Um die Einführung dieses Papiermaterials, welches nunmehr als das beste und ergiebigste aller neueren Hadernsurrogate anerkannt ist und als solches eine wichtige Rolle spielt, machte sich besonders T. Routledge verdient, und ist bei dieser Gelegenheit hervorzuheben, dass ungeachtet der höchst einfachen Behandlung, welche das Esparto erfordert, und trotz der nicht fehlenden Gelegenheit sich mit der Natur dieses neuen Materials bekannt zu machen, die Papierfabrikanten in England, wo dasselbe zuerst zur Anwendung kam, die Sache mit grossem Misstrauen aufnahmen und sich lange nicht mit derselben befreunden wollten. So kam es, dass wie man behauptet die Einführung des Espartos in England den ersten Unternehmern einen Schaden von 40 000 bis 50 000 Pf. St. verursacht hat. Es ist diese Thatsache charakteristisch genug für die damals noch herrschende Hilflosigkeit und das Festhalten an dem Althergebrachten, welches die Papierfabrikation wie kaum einen anderen Industriezweig in Fesseln hielt.

Nachdem man endlich den wirklichen Werth des Espartos für die Papierfabrikation zu würdigen gelernt hatte, nahm der Verbrauch allerdings mit Riesenschritten zu, wie aus der folgenden von den Herren G. und J. Noble mitgetheilten Tabelle ersichtlich wird.

	1861	1865	1868	1869	1870	1871	1872	1873	1874
Spanien . .			92 927	82 355	72 835	80 472	55 909	53 926	54 242
Malta . . .			—	—	—	3 261	5 749	7 262	7 185
Aegypten. .			—	—	—	867	1 419	—	—
Tripolis und Tunis . .			—	—	—	11 569	10 011	13 791	18 670
Algier . . .			2 762	3 487	29 500	45 371	28 068	25 516	37 615
Marocco . .			—	—	—	1 081	1 580	—	—
Andere Länder. . . .			139	494	1 126	1 785	1 885	2 256	1 464
Tonnen	8 000	50 000	95 828	86 336	103 461	144 406	104 621	102 751	119 176

Es wird angenommen, dass in England der Papierverbrauch von 100 000 Tonnen in 1861 auf circa 200 000 Tonnen in 1871 gestiegen ist. Von letzterem wurden gegen 160 000 in England fabricirt, und da das Esparto durchschnittlich 50 p. C. seines Gewichtes an Papier

liefert, mithin obige Importation circa 70 000 Tonnen Papier ergeben haben muss, so lässt sich leicht ermessen, welche commercielle Wichtigkeit dieses Rohmaterial für England erlangt hat.

Dass bis jetzt England fast ganz ausschliesslich das in dem Handel gebrachte Esparto verbraucht hat, ist allein den günstigen Verkehrsmitteln zuzuschreiben. Die nach dem Mittelmeer gehenden Kohleschiffe nehmen als Rückfracht von der spanischen Süd- und Ostküste Erze, Blei und Esparto ein und es liegt in dem Umstand, dass auf diese Weise das leichte und voluminöse Esparto mit dem schweren Ballast als Rückfracht verladen werden kann, das Hauptmoment, ja vielleicht sogar die Möglichkeit des englichen Espartohandels. 1 Tonne Esparto nimmt im ungepressten Zustand 180 Cbk.-Fuss, im hydraulisch gepressten die Hälfte des Raumes ein.

Wie ein Blick auf die oben gegebene Einfuhrstabelle zeigt, so hat trotz des steigenden Werthes die Importation von Spanien in den letzten Jahren etwas abgenommen. Als Ursache wird das überaus langsame Wachsthum der Espartopflanze und die theilweise noch sehr unrationelle Einsammlung angegeben. Die Blätter werden oft mit den Wurzelstöcken (*atochon*) ausgerissen und dadurch viele Standorte der Pflanze gänzlich verwüstet; es ist nicht leicht, die so verursachte Zerstörung wieder zu ersetzen, indem die jungen Pflanzen erst im 12. bis 15. Jahre anfangen, brauchbares Material zu liefern. Aus diesem Grunde wird es daher noch lange dauern, bis die in den letzten Jahren in Spanien angelegten Sparterien oder Espartopflanzungen zur Geltung kommen können.

Die Verarbeitung des Espartos auf Papierstoff ist eine sehr einfache Operation und ungleich leichter als die des Strohes auszuführen. Die runde, glatte Oberfläche und grosse Gleichmässigkeit ermöglichen ausserdem dieses Material frei von allen störenden Unreinigkeiten zu erhalten; in dieser Beziehung kommt dem Esparto wohl kein anderes gleich. Schnell von Statten gehende Handscheidung und Ausschütteln sind alles, was nothwendig ist, um das Rohmaterial für die Digestion vorzubereiten, und obgleich man auch in den meisten Fabriken hierzu geschlossene, liegende oder rotirende Kessel benutzt und unter mässig erhöhtem Dampfdruck arbeitet; so wird in anderen diese Operation noch in offenen Kesseln oder Gefässen, in welche Dampf eingeleitet wird, ausgeführt.

Die Zerfaserung geschieht durch Behandlung mit Natronlauge; man wendet auf verschiedenen Fabriken nach Gutdünken verschiedene Quantitäten davon an, sowie überhaupt die Behandlungsweise nicht überall dieselbe ist. So mag beispielsweise angeführt werden, dass die gebräuchlichen rotirenden Kessel mit 12 Ctr. Esparto 8000 bis 9000 Pfd. Wasser und 150 Pfd. käuflichen Aetznatrons beschickt und 5 bis 7 Stunden auf 20 bis 25 Pfd. Dampfdruck erhitzt werden. Die

dunkel schmutziggelb gefärbte Masse durch Abziehen von der Lauge [1]) möglichst befreit, wird oberflächlich gewaschen auf einem Waschholländer vollständig von allen noch anhängenden löslichen Theilen befreit und durch diese Operation gleichzeitig in einen schon ziemlich gleichartigen Halbstoff verwandelt. Der Bleichungsprocess wird gewöhnlich in Bleichkästen durch Anwendung von 10 bis 12 p.C. Chlorkalk (35 p.C. Chlorgehalt), des Espartos in 5 bis 8 Stunden ausgeführt.

Es ist besonders im Bleichungsprocesse, wo sich der Unterschied zwischen dem spanischen und afrikanischen Esparto geltend macht und ist es eine allgemeine Erfahrung, dass das grossblätterige und grüngefärbte Halfa ungleich schwieriger zu bleichen ist.

Angeblich werden so 47 bis 50 p.C. des angewandten Espartos an gebleichtem Papierstoff erhalten, welcher nur wenig mechanische Kraft erfordert, um die noch theilweise lose an einander hängenden Fasern zu zerrühren und für die Papiermaschine vorzubereiten.

Die Espartofaser, trotz ihrer verhältnissmässigen Kürze, kann für sich zu Papier verarbeitet werden, welches sich ganz besonders zu feinem Druck von Holzschnitten eignet. Gewöhnlich aber wird dieselbe in Verbindung mit Leinen, Baumwollen- oder Strohfaser verarbeitet.

Die Espartofaser ist sehr opak und in dieser Beziehung steht sie der Baumwolle am nächsten.

Obgleich die rohe Faser mit schwefelsaurem Anilin deutliche gelbe Färbung zeigt und daher Verholzung erkennen lässt; so scheint dieses, nach der leichten Aufbereitung zu schliessen, doch nur in einem geringeren Grad der Fall zu sein.

Da das Esparto hauptsächlich aus Fibrovasalbündel- und Oberhautgewebe zusammengesetzt ist und das Parenchymgewebe nur in verschwindend kleiner Menge auftritt, so liegt hierin wohl der Grund für die verhältnissmässig grosse Ausbeute an Faser, welche dieses Material liefert. Im Uebrigen scheint die Zusammensetzung des Espartos nicht wesentlich verschieden von anderen Grasarten zu sein.

Das Esparto enthält folgende Bestandtheile:

nach Stevenson Macadam [2])

Asche	5·04
Wasser	9·62
Stärke, Gummi, Zucker	22·37
Oel	1·23
Holzfaser (*Ligneous fibre*)	56·28
Eiweissartige Körper	5·46

[1]) In fast allen Fabriken wird jetzt diese braune Lauge in besonders construirten Oefen eingedampft und verbrannt und so der grösste Theil des Natrons wieder gewonnen. [2]) Macadam, Chem. News 1865, 151, giebt nicht an, ob die als Holzfaser bezeichnete Faser durch Maceration erhalten wurde.

nach Hugo Müller

	von Spanien		von Afrika	
	feinblätterig	grossblätterig	dickblätterig	
Asche [1]	3·72	3·45	3·34	3·67
Wasser	9·75	10·30	8·45	9·02
Wasserextract	10·68	12·02	10·05	10·18
Fett und Wachs	2·15	2·43	2·51	2·72
Cellulose	50·19	49·52	50·16	47·55
Incrustirende Substanzen u. pectoseartige Körper aus dem Verluste bestimmt .	27·23	25·73	28·83	30·53

Der ausserordentliche Erfolg, welchen die Einführung des Espartos in der Papierfabrikation hatte, veranlasste vielfache Versuche, auch andere unter ähnlichen Verhältnissen in grosser Menge wildwachsende Pflanzen zum gleichen Zwecke zu verwenden, und wurden besonders in England das Dissgras und die Blätter der Zwergpalme mit einigem Erfolg verarbeitet.

Dissgras,

Ampelodesmos tenax, *Arundo Ampelodesmos*, nach Anderen *Festuca patula*, welches an der ganzen Nordküste Afrikas in ungeheurer Menge wild wächst, bildet 70 bis 100 cm lange und schmale, ziemlich dicke, an den Kanten feingezähnte Blätter, von welchen gewöhnlich mehrere ineinander gerollt einen unten circa 4 mm dicken dreikantigen Stengel bilden. Nicht sowohl in der Form als in der Substanz zeigen dieselben einige Aehnlichkeit mit Esparto. Die Verarbeitung dieses Materials ist ganz dieselbe wie die des Espartos und es soll dasselbe angeblich 40 p. C. Papierfaser liefern, welche aber weder in Bezug auf Reinheit noch Qualität der Faser dem aus Esparto erzeugten Stoff gleichkommt. Ausserdem lässt sich das Dissgras seines grösseren Volumens wegen nicht so dicht verpacken, als das Esparto, und ist daher auch aus diesem Grunde viel weniger für weiten Transport geeignet.

Nach einer Angabe [2]) soll dieses Material neben 14 bis 22 p. C. krautartigen (?) Theilen und Wasser, 6 bis 8 p. C. Schleim 70 bis 80 p. C. spinnbare Faser enthalten. Da ein so hoher Gehalt von Faser sehr un-

[1]) Die Menge der in der Asche enthaltenen Kieselsäure beträgt 1·4 p. C. des lufttrockenen Espartos, die Menge des Kalkes beträgt 0·3 p. C., die übrigen Bestandtheile der Asche sind Kali und Phosphorsäure. [2]) Journ. d. chim. medic. 1857, 634. Polyt. Centralbl. 1858, 352. Wagn. Jahresber. 1857, 396. Husson Morel patentirte in England (Nro. 1929, 1858) ein Verfahren, das Dissgras auf Papierfaser zu verarbeiten.

wahrscheinlich erschien, wurde eine Analyse ausgeführt und folgendes Resultat erhalten:

Asche	4·96
Wasser	10·15
Wasserextract	9·56
Fett und Wachs	1·22
Cellulose	44·17
Incrustirende Substanzen und pectoseartige Körper aus dem Verluste bestimmt	34·90

Schon vor längerer Zeit, doch wie es scheint ohne Erfolg, wurde von C. Schinz [1]) die besonders an der unteren Donau in unerschöpflichen Mengen vorkommenden *Typha angustifolia* und *T. latifolia* als Papiermaterial vorgeschlagen, und in neuerer Zeit versuchsweise von Aegypten nach Schottland eingeführt [2]).

Neuerdings hat Dr. Hoskins die auf den Canalinseln Guernsey und Jersey häufige *Cyprus longus* auf Papier verarbeitet, doch scheint dasselbe, nach den vorliegenden Proben zu schliessen, nur einen sehr untergeordneten Stoff zu liefern.

Ebenso wurden mehrere Juncusarten [3]) empfohlen, und vor einiger Zeit die in Californien in grossen Mengen wild wachsende *Scirpus lacustris* von G. Swift als ein vortreffliches Papiermaterial in Vorschlag gebracht, und die Verwerthung dieses Materials für diesen Zweck in Amerika und England patentirt.

Blätter von Chamaerops sp. und anderen Palmenarten.

Die Blätter der Zwergpalme, *Chamaerops humilis*, welche besonders im südlichen Spanien und an der Nordküste von Afrika in grosser Menge vorkommt und hier den Boden stellenweise förmlich überdeckt, liefern ein Rohmaterial, welches, wenn leichter zugänglich, für die Papierfabrikation von Wichtigkeit werden würde. Die ausserordentlich zähen Blätter, welche ebenso wie das Esparto zu Flechtwerken etc. benutzt werden, enthalten eine sehr starke Faser in beträchtlicher Menge und lassen sich ebenso wie das Esparto auf Papierfaser verarbeiten. Das in diesen Palmenblättern in etwas grösserer Quantität auftretende Parenchymgewebe lässt sich nach dem Kochen desselben mit Natronlauge durch geeignete Siebvorrichtungen von den langen Fibrovasalsträngen trennen und so die Qualität des Papierstoffes wesentlich verbessern.

[1]) Schinz, Dingl. pol. J. CLXIX, 312. [2]) Nature 1875, 427. [3]) Wagn. Jahresber. 1856, 203.

Diese Blätter, wie sie im Handel vorkommen, ergaben bei der Analyse:

Asche	3·52
Wasser	10·30
Wasserextract	15·77
Fett und Wachs	1·87
Cellulose	38·35
Incrustirende Substanzen und pectoseartige Körper aus dem Verluste bestimmt	33·71

Die Blätter der in den südlichen Staaten von Nordamerika sehr häufigen Fächerpalme, *Chamaerops serrulata* (?), gewöhnlich Palmetto genannt, wurden dort schon mehrmals und auch in England auf Papier verarbeitet und neuerdings wieder von H. Banks in Atlanta, Ga.[1]) vorgeschlagen, welcher eine grössere Quantität derselben auf einer Papierfabrik in Philadelphia verarbeiten liess, und dabei sehr befriedigende Resultate erhielt. Von Bedeutung kann dieses Material aber wohl erst dann werden, wenn die Papierfabrikation nach den südlicheren Staaten vordringt und hier die Blätter an Ort und Stelle verarbeiten kann.

In Neuseeland, wo man eben im Begriff ist, die Papierfabrikation einzuführen und hierzu hauptsächlich die geringeren Sorten der Phormiumfaser verwenden will, finden sich einige Palmenarten in ungeheurer Menge, nämlich *Cordylina australis* und *C. Banksii*, deren Blätter, bereits versuchsweise in England verarbeitet, sich als vortreffliches Papiermaterial erwiesen.

Schilfrohr.

An den sumpfigen Ufern des Mississippi und anderer Flüsse Nordamerikas und besonders in den grossen Sümpfen von Nord- und Südcarolina wächst eine Art Schilfrohr, *Arundinaria macrosperba*, in ungeheurer Menge, welches schon seit mehreren Jahren in beträchtlicher Menge zur Darstellung von Pflanzenfaser verwendet wird, und es hat dieser Gegenstand besonders Interesse, weil die Verarbeitung dieses Schilfrohres ausschliesslich nach dem höchst originellen, 1858 patentirten Process von A. S. Lyman ausgeführt wird.

Dieser Process wird an mehreren Orten in Nordamerika und besonders von der „American Fibre Disintregrating Company" ausgebeutet; dieselbe besitzt Fabriken in Red Hook, South Broklyn, Elisabeth Port, New Jersey und Corondelet bei St. Louis in Missouri. Ausser

[1]) Simmonds, Waste Products, 286.

diesen bestehen noch von diesen unabhängige Werke bei Wilmington (Cape Fear) und bei Norfolk in Virginien. Herr John H. Howell[1]), Director der Norfolk Fibre Company, macht über das an letzterem Orte ausgeführte Verfahren folgende Mittheilungen:

„Diese Fabrik liegt in unmittelbarer Nähe des Dismal Swamp am Elizabeth River und wird auf diesem das in unerschöpflicher Menge in dem berühmten Sumpfe wachsende Rohmaterial zugeführt.

Dieses Schilfrohr erreicht eine Höhe bis zu 16 Fuss, doch wird nur der dickere etwa 8 Fuss lange Theil desselben verwendet. Das mit der Sense geschnittene Rohr wird von den Blättern befreit und in Bündel von 1 Fuss Durchmesser gepackt auf Booten nach der Fabrik transportirt.

Hier befinden sich in einem 50 Fuss breiten, 40 Fuss, hohen und 150 Fuss langen Raume vier starke eiserne Cylinder oder Kanonen je 24 Fuss lang und von 12 bis 15 Zoll innerem Durchmesser auf schweren hölzernen Lagern aufgestellt. Jede dieser Kanonen steht am hinteren Ende mit einem zweiten oben aufgesetzten kleineren Cylinder oder Dampfreservoir und durch eine $2^1/_2$ zöllige Röhrenleitung mit den 40 Fuss langen und 30 Zoll weiten Dampfkesseln in Verbindung. Diese Dampfkessel sind auf 350 Pfd., und die Kanonen auf 1000 Pfd. Druck geprüft.

Zwischen dem Dampfkessel und den Kanonen befindet sich eine Vorrichtung eingeschaltet, in welcher der Dampf auf 316^0 C. erhitzt werden kann.

Die an beiden Enden offenen Kanonen werden mit den Rohrbündeln möglichst vollständig angefüllt, und die beiden Enden dann durch mit Bleidichtung versehene Kappen verschlossen.

In den so vorbereiteten Apparat lässt man nun den überhitzten Dampf einströmen; nachdem er hier etwa circa 12 Minuten unter einem Druck von 165 bis 180 Pfd. gewirkt hat, wird durch einen Hahn das condensirte Wasser abgelassen und sogleich darauf durch eine besondere Vorrichtung plötzlich der Verschluss an dem vorderen Ende gelöst, wodurch unter heftiger Explosion, welche die ganze Umgegend erschüttert, der Inhalt gegen ein 30 Fuss entferntes Balkengerüst geschleudert wird.

In der genannten Fabrik befinden sich vier solcher Kanonen, welche durch sieben Dampfkessel den nöthigen Dampf erhalten. Jede Kanone fasst ca. 100 Pfd. Rohr, und da die ganze Operation des Füllens, Dämpfens und Abschiessens nur circa 15 Minuten in Anspruch nimmt, so können mit dieser Einrichtung per 24 Stunden leicht 16 bis 24 Tonnen der rohen Faser producirt werden.“

[1]) Howell, Briefliche Mittheilung an den Verfasser. Ausführlich beschrieben auch in Carl Hofmann's Practical Treatise on the Manufacture of Paper. Philadelphia 1873.

Durch diese Operation wird das Schilfrohr in ein Haufwerk grober Fasern verwandelt; dieselbe beruht offenbar auf der explosionartigen Dampfentwickelung, welche im Momente des Herausschleuderns aus der Kanone in allen Theilen der Substanz des Schilfrohres stattfindet.

Nach den übersandten Proben zu schliessen ist die Zertheilung eine sehr vollständige. Die Faser ist von hellbrauner Farbe, und wird als solche direct zur Herstellung von Dachpappe, Pappendeckel und geringeren Packpapieren verwendet.

Um die Faser für bessere Qualitäten von Papier tauglich zu machen, wird sie in besonderen Vorrichtungen, welche Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Waschholländer haben, sorgfältig gewaschen und von allen staubigen Theilen befreit durch Presswalzen das überschüssige Wasser entfernt und endlich getrocknet. Durch diese Behandlung verliert die rohe Faser etwa $^1/_3$ ihres ursprünglichen Gewichtes.

Durch Kochen mit Natronlauge und die sonst übliche Behandlung mit Bleichmitteln lässt sich aus dieser Faser ein weisser Papierstoff von sehr guter Qualität erhalten, welcher entweder für sich oder wie gewöhnlich in Mischung mit anderen Fasern in den Papierfabriken Verwendung findet.

Auf einer Fabrik in New Jersey wurde früher nach dieser Methode das aus Jamaica eingeführte Bambus zerfasert. Da dieses Material aber gewöhnlich nur für bessere Papiere benutzt wird, und daher unter allen Umständen Behandlung mit Natronlauge erfordert, so scheint man hier die Vorbereitung nach Lyman's Process wieder aufgegeben zu haben, da das Bambus sich auch ohne vorhergehende Zerkleinerung durch Natronlauge, wie schon oben angeführt wurde, leicht aufschliessen lässt.

In Mähren hat man schon vor mehreren Jahren gemeines Schilfrohr nach Art des Strohs auf grobe Papierfaser verarbeitet. Neuerdings hat das an der unteren Donau in ungeheuren Massen wachsende Schilfrohr die Aufmerksamkeit der Papiertechniker auf sich gezogen und es steht zu erwarten, dass dieses Material demnächst in der Papierfabrikation Verwendung finden wird.

In Nordamerika werden schon seit geraumer Zeit *Hydropyrum esculentum* (Link), der sogenannte Canadareis, und *Zizania aquatica* [1]) besonders zur Fabrikation von Zeitungspapier in bedeutenden Quantitäten verwendet.

[1]) J. Foley, Ber. chem. Ges. 1874, 1029. Wagn. Jahresber. 1874, 952.

Zuckerrohr.

Das im Laufe der Zeit schon öfter als Papiermaterial in Vorschlag gebrachte ausgepresste Zuckerrohr, die sogenannte Megasse oder Bagasse, ist ganz in neuerer Zeit wieder Gegenstand eines industriellen Unternehmens geworden, welches beabsichtigt, einen von T. Routledge patentirten Process in Berbice zur Ausführung zu bringen.

Abgesehen von der dünnen Oberhautschicht ist das Zuckerrohr hauptsächlich aus zwei Gewebeelementen zusammengesetzt, von welchem das eine als eine hollundermarkähnliche Masse das Grundgewebe bildet, in welchem das andere, die langen und zähen Fibrovasalbündel, eingelagert sind. Diese Fibrovasalbündel bilden das Material für die Papierfaser.

Obgleich schon einige Male und besonders 1852 von Cumins Versuche im Grossen ausgeführt wurden, die Megasse auf Papier zu verarbeiten, so führten dieselben trotz der guten Qualität des erzielten Products zu keinem praktischen Resultat. In Erwägung der vielfachen hindernden Umstände, welche einer derartigen Verwerthung der Megasse entgegenstehen, würde das neuerdings wieder aufgetauchte Project kaum Beachtung verdienen, wenn dasselbe nicht durch T. Routledge, den erfahrenen Papiertechniker, welcher sich um die Einführung des Espartos so grosse Verdienste erworben, in Anregung gebracht worden wäre.

Die vorgeschlagene Methode beruht einfach auf der Behandlung der Megasse mit Natronlauge, wodurch das schwammige Zellengewebe theilweise gelöst oder zertheilt und dann durch geeignete Waschvorrichtungen von der eigentlichen Faser entfernt wird.

Das Zuckerrohr enthält im frischen Zustande neben 71 p.C. Wasser und 18 p.C. Zucker nur etwa 9·5 p.C. Cellulose.

Die Quantität der erhaltenen Megasse beträgt in Wirklichkeit circa 15 bis 20 p.C. des Zuckerrohrs, welche nach Routledge's Methode behandelt 14 p.C. einer unbrauchbaren glutinösen (?) Substanz (Parenchymgewebe) und 41 p.C. Rohfaser liefern soll. Es ist die Absicht, die so erhaltene Faser nicht an Ort und Stelle auf Papier zu verarbeiten, sondern sie zu exportiren.

In Anbetracht, dass auf den meisten Zuckerplantagen die Megasse als Brennmaterial unentbehrlich ist, lässt sich wohl kaum erwarten, dass deren Verarbeitung auf Papierfaser eine grosse Verbreitung finden wird.

Ob der ebenfalls als Papiermaterial vorgeschlagene Stengel von *Sorghum saccharatum* und *Andropogon glycichylum* und *A. saccha-*

ratum[1]) eine praktische Verwendung gefunden, ist nicht bekannt geworden.

Bambusrohr.

Die ältesten Nachrichten über die Entstehung der Papierbereitung in China erwähnen schon die Anwendung des Bambusrohrs und es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass dasselbe neben verschiedenen Bastrinden seit langer Zeit dort eines der wichtigsten Rohmaterialien für die Papierfabrikation bildet.

J. B. du Halde giebt in seinem Werke[2]) über China eine Beschreibung des Verfahrens, nach welchem zur Zeit seines Aufenthalts der Bambus dort verarbeitet wurde. Seitdem über diesen Gegenstand erschienene Berichte und von Augenzeugen dem Verfasser mitgetheilte Angaben stimmen in allen wesentlichen Punkten mit du Halde's überein, so dass wohl angenommen werden kann, dass die Methode bis auf den heutigen Tag dieselbe geblieben und daher die von du Halde gegebene Beschreibung noch volle Geltung hat.

Hiernach wählt man für den Zweck der Papierbereitung die etwa schenkeldicken einjährigen Stämme, welche von der grünen Epidermis befreit und in etwa 2 m lange Streifen gespalten in das schmutzige Wasser sumpfiger Teiche eingelegt werden. Nach etwa 15 Tagen sind dieselben durch beginnende Fäulniss erweicht; sie werden dann, nachdem man sie in Wasser gewaschen, in Gruben ausgebreitet mit Kalk bedeckt einige Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Behandlung werden sie nun von Neuem ganz rein gewaschen und in dünne Blätter zertheilt an der Sonne gebleicht. Durch längeres Kochen der gebleichten Masse mit Wasser und endlich durch Stampfen oder Stossen in Mörsern wird dieselbe in Papierbrei verwandelt.

Das Papier wird nun ganz in der Weise wie das Handpapier in Europa durch Schöpfen, mit aus gespaltenem Rohr gemachten Formen bereitet. Die abgepressten noch feuchten Papierbogen werden dann auf die glatten Stuckwände des besonders für diesen Zweck mit langen Feuerungscanälen construirten Ofens aufgeklebt und auf diese Weise getrocknet.

Für die meisten Zwecke wird das so dargestellte Papier, wie überhaupt die chinesischen Papiere, mit vegetabilischem Schleim, stärkeartigen Körpern und dergleichen, zuweilen aber auch mittelst thierischen Leims, wie Fischblase und Alaun, geleimt und durch Reiben mit polirten Steinen geglättet.

[1]) Wagn. Jahresber. 1858, 322 und 1859, 553. [2]) Anatomisches und Histo-chemisches über das Zuckerrohr. Karsten's botanische Untersuchungen 2, 119. [3]) Du Halde, Description de l'empire de la Chine etc. II, 239. Paris 1735.

Das so erzeugte Papier hat einen eigenthümlichen Charakter, und obgleich an Festigkeit anderen chinesischen Papieren nachstehend, ist es die einzige Sorte, welche nach Europa eingeführt wird. Es findet hier ausschliesslich Anwendung für den Probedruck von Holzschnitten und ist unter dem Namen „chinesisches Seidenpapier“ oder „India paper“ ein wohlbekannter Artikel.

In Assam, Birma, Pegu und anderen Ländern des östlichen Indiens wird ebenfalls der Bambus zur Darstellung von Papier verwendet; doch steht das hier erzeugte Product dem chinesischen sehr bedeutend nach und scheint überhaupt nicht von grosser Wichtigkeit zu sein.

Vor circa zehn Jahren hat man zuerst in Amerika ernstliche Versuche gemacht, das Bambusrohr als Papiermaterial zu verwenden und es werden jetzt nicht unbeträchtliche Quantitäten des nunmehr über alle tropischen Länder verbreiteten, ursprünglich aus Indien stammenden *Bambusa vulgaris* besonders aus Jamaica nach Nordamerika eingeführt und hier zu Papier verarbeitet.

Die erste Anregung hierzu scheint der von Lyman[1]) patentirte Zerfaserungsprocess gegeben zu haben. In neuerer Zeit scheint man jedoch die Aufbereitung durch directe Behandlung des Bambus mit Natronlauge zu bewerkstelligen und dieser Methode den Vorzug zu geben. Ganz kürzlich hat eine englische Gesellschaft eine Fabrik am Black River in Jamaica in Betrieb gesetzt, welche errichtet wurde, um aus Bambus Papierstoff zu fabriciren, welcher als solcher exportirt werden soll.

Der Bambus zeigt in vielfacher Richtung eine grosse Aehnlichkeit mit dem Stroh, und wie auch schon aus der botanischen Verwandtschaft beider hervorgeht, kann dasselbe als eine Riesenform des Strohhalms angesehen werden. Das Bambusholz ist hauptsächlich aus zwei Gewebeelementen zusammengesetzt, von welchen das eine ein dünnwandiges, schwammiges Grundgewebe bildet, in welchem die Fibrovasalstränge röhrenförmig eingelagert sind. Auch auf die Zusammensetzung scheint sich die Aehnlichkeit des Strohhalms mit dem Bambusrohr zu erstrecken und es ist daher die für die Aufbereitung des Strohs gebräuchliche Methode auch für die des Bambus anwendbar.

Es genügt demnach, das entsprechend zerkleinerte Bambus mit Natronlauge, welche circa 7 p. C. vom Gewicht des lufttrockenen Bambus an Natronhydrat enthält, in einem Kessel 5 bis 6 Stunden auf 50 bis 70 Pfund Dampfdruck zu erhitzen, um dasselbe aufzuschliessen. Noch grüne und frische etwa einjährige Stämme sind für diesen Zweck am besten geeignet, sie werden viel leichter zerfasert als alte und trockene Stämme und liefern eine nur wenig gefärbte Faser von vor-

[1]) Lyman, siehe den Artikel Schilfrohr.

trefflicher Qualität, welche nur sehr wenig Bleichmittel bedarf, um blendend weiss zu werden. Wie bei der Verarbeitung des Strohs so ist es auch bei der des Bambusrohrs zweckmässig, die Gliederknoten auszuscheiden, da diese auch bei Bambus weniger Faser enthalten und ausserdem Schwierigkeiten bei der Bleiche machen. Ebenso wäre es zweckmässig, die grüne Epidermis zu entfernen, wenn sich dieses praktisch ausführen liesse, denn der in diesem Theil enthaltene Farbstoff leistet dem Bleichprocess ebenfalls ziemlichen Widerstand [1]).

Leider ist die Ausbeute an Papierfaser eine geringe, indem sie kaum 35 p. C. des trockenen Bambus beträgt [2]). Offenbar rührt dieses daher, dass das Parenchymgewebe einen verhältnissmässig grossen Theil des Bambus ausmacht und bei der Behandlung mit Natronlauge theils in Lösung geht, theils in kleine Partikeln zertheilt wird, welche im Laufe des Waschens zum grössten Theil hinweggeführt werden.

Es ist daher trotz des ausgezeichneten Productes noch fraglich, ob die Bambusfaser im Stande ist, mit anderen ähnlichen Materialien zu concurriren. Das ausserordentliche Wachsthum des Bambus, welches in einem Jahre 20 bis 25 m lange und 10 cm dicke Stämme hervorbringt und die unlimitirten Quantitäten desselben, welche besonders in den westindischen Inseln leicht zugänglich sind, bieten allerdings andererseits Vortheile, welche nicht gering anzuschlagen sind.

Die vielverbreitete Meinung, dass der Bambus seine ausserordentliche Festigkeit einem grossen Gehalt von Kieselsäure verdankt, scheint besonders dadurch veranlasst worden zu sein, dass man in Indien nicht selten in den Gliederknoten alter Stämme förmliche Concretionen von hydrophanähnlicher hydratischer Kieselsäure findet, welche als Tabascheer bekannt sind.

In Wirklichkeit spielt aber die Kieselsäure ebenso wie beim Stroh nur eine untergeordnete Rolle, was schon daraus hervorgeht, dass der Gehalt derselben ausserordentlich schwankt. Während er im jungen Bambus kaum 1 p. C. beträgt, steigt er im älteren bis auf 4 p. C. und vielleicht noch höher [3]).

[1]) Th. Routledge bespricht in einer eben erschienenen Broschüre „Bamboo considered as a papermaterial. London 1875“ die Wichtigkeit des Bambus als Rohmaterial für Papierfaser und beschreibt ein Verfahren, nach welchem die noch ganz grünen und saftreichen Stämme durch Walzen zerquetscht und dann in einer Reihe von eisernen Gefässen einen systematischen Auslaugeprocess mit heisser Natronlauge unterworfen werden. Diese Methode ist durchaus ähnlich dem später zu beschreibenden von A. Ungerer in Vorschlag gebrachten Verfahren zur Darstellung von Holzstoff (s. S. 143).

[2]) Nach Versuchen des Verfassers lässt sich die Ausbeute auf 42 p. C. bringen, indem man den Druck nur allmälig bis auf 50 Pfd. steigert und die nöthige Quantität Natron nicht auf einmal, sondern nach und nach im Verlauf des Processes zusetzt.

[3]) Eine von Guibourt (Jahresber. d. Chem. 1855, 719) veröffentlichte

Ein einjähriger noch grüner 8 cm dicker Stamm von Bambus enthielt im frischen Zustande 56 p. C. Wasser. Im lufttrockenen Zustande analysirt, wurden folgende Resultate erhalten:

Asche	5·13
Wasser	9·03
Wasserextract	11·13
Fett und Wachs	0·83
Cellulose	52·84
Incrustirende Substanzen und pectoseartige Körper aus dem Verluste bestimmt	26·17

Bastrinden.

(Chinesisches und japanesisches Papier.)

Obschon verschiedene Arten von Bastrinden unter den Materialien aufzuzählen sind, welche im Laufe der letzten hundert Jahre hin und wieder in Europa zur Darstellung von Papier benutzt wurden, so haben dieselben doch nie eine rechte Bedeutung erlangt und könnten dieselben daher hier füglich übergangen werden, wenn nicht anderwärts und besonders im östlichen Asien, wo die Papierfabrikation von ausserordentlicher Wichtigkeit ist, gerade diese Art der Pflanzenfaser das Hauptmaterial lieferte.

Es lässt sich nach den chinesischen und japanesischen geschichtlichen Werken über die Erfindung des Papiers mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Bastrinde des Papiermaulbeerbaums, *Broussonetia papyrifera*, dasjenige Material war, aus welchem das erste Papier gemacht wurde, und bei genauerer Betrachtung derselben ist es nicht

Aschen- und Kieselsäurebestimmung von Bambus erschien so wenig im Einklang mit den herrschenden Ansichten, dass sich der Verfasser [zur Zeit noch mit Knop's Analyse unbekannt (W. Knop, Agriculturchem. 220)] veranlasst fühlte, mehrere Proben von Bambus auf ihren Aschen- und Kieselsäuregehalt zu untersuchen. Diese Bestimmungen ergaben folgende Zahlen:

		Asche	Kieselsäure
Stück eines alten Stammes		2·89	—
" " " "		3·43	—
Fingerdicke Schösslinge		1·80	—
8 cm dicker einjähriger Stamm	Aussenseite	3·52	1·14
	innerer Theil	4·94	0·09
Nach Knop	Aussenseite	—	0·84
	innerer Theil	—	0·79
Nach Guibourt		2·70	0·06

schwer, sich eine Vorstellung zu machen, wie die Bekanntschaft mit dieser Rinde zu der Erfindung des Papiers führen musste.

Der Papiermaulbeerbaum ist in China und überhaupt dem östlichen Asien sowie auf vielen Inseln des Stillen Meeres einheimisch. Noch heute wird auf letzteren aus der von der Oberhaut befreiten Rinde durch Schaben mit Muschelschalen und Klopfen mit hölzernen Keulen oder Schlägeln ein Product, das sogenannte Tapa, verfertigt, welches auf den ersten Blick eine grosse Aehnlichkeit mit einem wirklichen Gewebe zeigt und in der That auch als Bekleidungsstoff dort noch vielfach Verwendung findet [1].

Dass die Chinesen mit der Erzeugung und Verwendung dieses Bastes schon in den frühesten Zeiten bekannt waren, ist mehr als wahrscheinlich, und von der Zubereitung desselben zu der Erzeugung des Papiers ist in Wirklichkeit nur ein Schritt; denn die Leichtigkeit, mit welcher sich dieser Bast durch Schlagen unter Wasser in feine und starke fast farblose Fasern zertheilen lässt, und die Neigung, welche die so entstandene Masse zeigt, sich beim Abziehen des Wassers in einen Filz zu verwandeln, konnte nicht verfehlen, ein industrielles Volk wie die Chinesen auf die Erfindung des Papiers zu führen.

Dass diese Erfahrung dann bald auch auf andere ähnliche Bastrinden und auf faserige Pflanzenstoffe überhaupt angewandt wurde, ist leicht erklärlich, und so scheint denn die Annahme, dass die Kunst Papier zu machen von China ausgehend sich im Laufe der Zeit nach allen Culturländern verbreitet hat, ihre volle Berechtigung zu haben.

Es wird angegeben, dass die Papierbereitung in China schon mehrere hundert Jahre vor unserer Zeitrechnung eingeführt wurde und schon frühzeitig eine grosse Vollkommenheit erlangte.

Erst etwa 500 Jahre nach seiner Entdeckung in China wurde die Papierbereitung von Corea aus in Japan eingeführt, und im Laufe der Zeit erreichte diese Kunst hier eine Höhe und Wichtigkeit, welche dem heutigen Stand dieser Industrie in China gewiss nicht nachsteht, ja dieselbe vielleicht in mancher Beziehung sogar übertroffen hat.

Mit Recht hat das japanesische Papier in den letzten Jahren auch in Europa grosses Interesse erregt und zwar sowohl wegen der ausserordentlich vielseitigen Nutzanwendung als auch der bemerkenswerthen vortrefflichen Eigenschaften halber, welche dasselbe charakterisiren.

Aus diesem Grunde scheint es angemessen, hier eine kurze Notiz über die japanesische Papierbereitung einzuschalten, um so mehr, da die neuerdings über diesen Gegenstand erschienenen englischen Consular-

[1] Die Bewohner der Südseeinseln verarbeiten auch die Rinde des Brotfruchtbaumes, *Artocarpus incisa*, zu Tapa, und auf Tahiti wird dieses sogar häufiger als das von *B. papyrifera* erzeugte gebraucht, obgleich es von geringerer Qualität ist.

berichte [1]) das schon früher bekannte, hauptsächlich von Kaempfer [2]) herrührende Material wesentlich vervollständigen.

Während in China ausser den Bastrinden mehrerer *Broussonetia*- und *Hibiscus*-Arten, der Ulme, der Baumwollenstaude etc., auch Bambus, verschiedene Stroharten, Hadern von Flachs-, Hanf- und Baumwollenzeug und sogar Seidenabfälle zur Bereitung des Papiers benutzt werden, scheint man, nach den erwähnten Berichten zu schliessen, in Japan ausschliesslich einige Arten von Bastrinden für diesen Zweck zu benutzen.

Als die wichtigsten werden folgende bezeichnet:

1. „Ma-Kôdzu" oder „Makoso", auch „Tsukaké" genannt, ist der eigentliche Papiermaulbeerbaum, *Broussonetia papyrifera*; der von Du Halde angeführte „Tschu-kou" oder „Kou-tschu" der Chinesen ist wahrscheinlich mit diesem identisch.

2. „Kadschi", „Kaji", „Kaadsi" oder „Kadschiso" ist der weidenartige Papiermaulbeerbaum *Broussonetia Kaempferii* (Siebold).

3. „Mitsumata" ist wahrscheinlich der früher mit *Daphne papyrifera* bezeichnete jetzt *Edgworthia papyrifera* (Lindley) genannte Strauch. Die Bastrinde dieses Strauches wird oder wurde bis vor Kurzem ausschliesslich zur Herstellung des Papiergeldes (Kinsatsu) benutzt.

4. „Takaso", ebenfalls eine Daphnee, *Passerina gaupii* [3]).

Ausserdem wird noch „Ts kuri-kaki" erwähnt, doch geht aus den Berichten nicht hervor, ob diese nur eine Abart der *Broussonetia* oder eine ganz verschiedene Pflanze ist.

Der ausserordentlich grosse Verbrauch dieser Rinden setzt eine regelmässige Cultur der betreffenden, für diesen Zweck strauchartig gezogenen Bäumen voraus und es beschäftigen sich die Landbewohner über ganz Japan mit derselben. Die abgeschälten und getrockneten Rinden bilden daher dort einen regelmässigen Handelsartikel.

Die Verpflanzung des Mâkodzu und des Kadschi geschieht mittelst etwa 8 cm langer Wurzelstücke im Frühjahr und Herbst in nicht zu magerm, umgearbeitetem Boden. Die jungen Schösslinge erreichen im ersten Jahre 60 cm bis 1 m Höhe und werden in den ersten Jahren auf circa 60 cm Länge zurückgeschnitten und mit Erde umgeben, um so zu bezwecken, dass durch die neuerdings hervortreibenden Schösslinge der Baum einen strauchartigen Charakter annimmt, dessen Zweige in 5 Jahren eine Höhe von etwa 3 m erreichen. Diese Zweige werden nun im Winter abgehauen, in 1 m lange Stücke geschnitten, dann in kleinen Kesseln, welche oben mit einem hohen Kranz von Strohgeflecht oder Holz umgeben und mit Deckeln versehen sind, aufrechtstehend so lange

[1]) Reports on the manufacture of Paper in Japan 1871. [2]) Kaempfer, History of Japan 1727, II. Appendix, 21. [3]) Bernardin, Visite à l'exposition de Vienne.

gekocht oder gedämpft, bis die Rinde weich wird und sich leicht vom Holz ablösen lässt. Die abgezogene Rinde wird dann an aufgespannten Seilen getrocknet und in Bündel gepackt auf den Markt gebracht.

Um nun diese Rinde auf Papiermasse zu verarbeiten, wird dieselbe zunächst 24 Stunden in fliessendes Wasser gehängt und nachdem sie gehörig erweicht, die gefärbte Oberhaut entfernt, indem die Rindenstreifen unter einem auf einem Strohknäuel aufgedrückten Messer hindurchgezogen werden.

Der äussere gefärbte Theil der Rinde (Sara-Kawa) enthält etwas Faser und nachdem er gekocht worden ist und einen Fäulnissprocess durchgemacht hat, wird derselbe für sich zu einer geringeren Sorte Papier, „Chiri-gami“ oder „Kijo-suki“ genannt, verarbeitet.

Die abgeschabte innere Rinde oder der eigentliche nun fast farblose Bast, „Sosori“ genannt, wird in fliessendem Wasser gehörig gewaschen und das Wasser möglichst vollständig abgepresst. Die Sosori wird hierauf in kleinen sich oben verjüngenden Kesseln von circa 80 cm Durchmesser mit Wasser, welchem man die Lauge von Buchweizenasche zugesetzt hat, gekocht, während die Masse von einem Arbeiter mit zwei Stöcken fortwährend durchgerührt wird. Durch diese Operation wird der Bast in eine weiche Masse verwandelt, welche sich leicht in Fasern zertheilen lässt, und nach Beendigung dieser Arbeit in Körben oder nach Umständen in Tücher gebunden längere Zeit in fliessendem Wasser gewaschen, um alle Laugentheile zu entfernen.

Das eigentliche Zerfasern wird endlich durch Schlagen der Masse mit vierkantigen Stöcken auf einem soliden hölzernen Tisch bewerkstelligt und somit ist der Papierstoff für die weitere Verarbeitung oder Formirung des Papiers fertig. Die letzte Operation hat die grösste Aehnlichkeit mit der Darstellung des Papiers in China und unterscheidet sich nur in unbedeutenden Einzelheiten von der in Europa, für die Bereitung des Handpapiers, gebräuchlichen Methode.

Von dem bereitgehaltenen zu runden Massen geballten Papierzeug wird eine gewisse Menge in einem entsprechend grossen Kasten oder Trog mit Wasser angerührt und die kleisterartige Abkochung der Wurzel „Tororo“ (*Hibiscus manihot*) zugesetzt. Mittelst Rahmen, welche mit einem aus sehr feingespaltenem Bambus oder Rohr gefertigten Siebboden versehen sind und ganz wie die in Europa gebrauchten Schöpfrahmen construirt sind, wird nun das Papier geschöpft und nachdem das Wasser abgelaufen, durch vorsichtiges Aufwickeln auf ein Stück Bambus von den Schöpfrahmen abgenommen, mit Hilfe einer Art Pinsel auf glatte Bretter ausgebreitet oder vielmehr aufgeklebt und dann an der Luft oder bei feuchter Witterung in der Nähe eines Feuers getrocknet.

Zum Leimen benutzt man mit Vorliebe die schon erwähnte Abkochung der Tororowurzel, weil das damit geleimte Papier, „Kidsuki“

genannt, viel weniger dem Angriff der Insecten ausgesetzt ist [1]). Da diese Wurzel aber nur im Winter zugänglich ist, so wird ein grosser Theil von Papier auch mit Reisstärke oder der Abkochung einer Schlingpflanze (*Kadzura japonica*), zuweilen aber auch mit Hausenblase geleimt.

Die bemerkenswerthe Zähigkeit, welche die japanesischen Papiere auszeichnet und welche diesen vielmehr einen gewebeartigen oder lederartigen Charakter verleiht, wird offenbar durch die ausserordentliche Länge der Faser, welche häufig 2 cm erreicht, und deren vollkommene Verfilzung bedingt.

In England angestellte Versuche haben, wie kaum anders zu erwarten war, ergeben, dass fertiger aus Japan importirter Papierstoff, welcher, um ihn für die Verarbeitung auf der Papiermaschine geeignet zu machen, im Holländer gemahlen wurde, ein Papier lieferte, welches keine Aehnlichkeit mit dem japanesischen hatte und sogar dem gewöhnlichen Leinenpapier an Festigkeit nicht gleichkam. In Ermangelung directer Versuche liesse sich hieraus wohl der Schluss ziehen, dass an wirklicher Festigkeit diese japanesische Papierfaser von den Leinen- und Hanffasern übertroffen werde [2]).

Es ist jedenfalls eine beachtenswerthe Thatsache, dass man in Japan sich nur der erwähnten Rindenbaste zur Papierbereitung bedient, obgleich man dort recht wohl weiss, dass in China auch andere Materialien verarbeitet werden, an welchen es in Japan nicht fehlt. Es ist demnach anzunehmen, dass erfahrungsmässig diese Rinden sich am leichtesten verarbeiten lassen, und da diese schon seit langer Zeit Gegenstand des Landbaues geworden, ist deren regelmässige Production gesichert.

Bei genauerer Betrachtung der japanesischen Papierrinden fällt zunächst die ausserordentlich feinfaserige und homogene Textur des Bastes auf und ebenso nach dem Aufweichen in Wasser die Leichtigkeit, mit welcher die dunkel gefärbte werthlose Oberhaut und grüne Unterhaut sich vom eigentlichen Bast abtrennen lassen. Eine andere wichtige Charakteristik dieser Baste ist die geringe Menge von Markstrahlen- und Parenchymgewebe und daher das Vorherrschen der eigentlichen werthvollen Bastfaser. Dieses sind jedenfalls Vorzüge, welche selbst bei jungen

[1]) Bernardin (l. c.) giebt an, dass auch die Wurzel von *Hydrargea paniculata* zu dem gleichen Gebrauche verwendet und *Tororo* genann wird.

[2]) Eine besonders ausgezeichnete japanesische Papiersorte, das sogenannte Papierleder, wird in neuerer Zeit in England und anderwärts bereits mit gutem Erfolge nachgeahmt. Wie das japanesische Product, besteht dasselbe aus einem äusserst zähen und festen, langfaserigen Papier, welches verschiedenartig gefärbt und durch Firniss wasserdicht gemacht, auf der Oberfläche, welche mit auf galvanoplastischem Wege von der Narbenseite wirklichen Leders (Maroquin, Corduan etc.) abgeformten Kupferplatten gepresst ist, ein den verschiedenen Luxusledersorten täuschend ähnliches Aussehen zeigt und geringen Sorten derselben an Festigkeit kaum nachsteht.

Rinden anderer Bäume im Allgemeinen nur ausnahmsweise anzutreffen sind und treten dieselben beispielsweise vortheilhaft hervor im Vergleich mit der Weidenrinde und der bei uns am besten bekannten Bastsorte, dem Lindenbast.

In Anbetracht der ausgezeichneten Eigenschaften dieser Papiermaterialien war es von besonderem Interesse, einige Anhaltspunkte über deren Gehalt an Papierfaser zu erhalten. Die genannten Berichte gaben aber hierüber keine Auskunft, und es erschien daher wünschenswerth, einige directe Versuche in dieser Richtung anzustellen. Das hierzu benutzte Material bestand aus mehreren Proben von japanesischem Kadschi; dieselben wurden im Kleinen nach der oben beschriebenen in Japan üblichen Weise behandelt. Sie lieferten so 48·5 p. C. gereinigte Faser von schwach gelblicher Farbe. Aus diesen Resultaten folgt wenigstens so viel, dass diese Materialien nicht so überaus reich an Faser sind, als man auf den ersten Blick zu erwarten geneigt ist.

Die Broussonetiarinden werden in Japan mit 4 Dollars per Picul ($133^1/_3$ Pfund engl.) verkauft und man hat versuchsweise davon nach England importirt. Obgleich man die Meinung ausgesprochen hat, dass dieselben in grösseren Quantitäten für den verhältnissmässig niedrigen Preis von 15 Pfd. St. per Ton nach Europa geliefert werden könnten, so ist es doch nicht wahrscheinlich, dass bei dem angeführten Fasergehalt hier auf eine rentable Verwendung zu rechnen ist, denn die Leichtigkeit der Aufbereitung kommt in diesem Falle viel weniger in Betracht.

Von den übrigen japanesischen Bastrinden standen leider nicht genügende Mengen zur Disposition, um maassgebende Versuche damit anstellen zu können.

Marco Polo[1]) erwähnt schon, dass in China auch die Rinde der Zweige des echten Maulbeerbaumes, deren Blätter als Seidenraupenfutter verwendet wurden, auf Papier verarbeitet werden. Ein Gleiches geschieht in Japan besonders in Zeiten, wenn die gewöhnlichen Rinden fehlen. Auch wurde in Indien durch Henley[2]) schon vor längerer Zeit Papierstoff aus solchen Rinden dargestellt und ganz in neuerer Zeit haben die im Grossen angestellten Versuche in Italien und Oesterreich (v. Zahony in Podgora bei Görz)[3]), deren Resultate in Wien ausgestellt waren, mit Recht grosses Interesse erregt. Diese Verwendung der Maulbeerbaumrinde hat besonders für jene Gegenden Wichtigkeit, wo wie im Venetianischen und dem Görzer Gebiete die einjährigen Zweige vom Baume abgeschnitten und entweder dann erst die Blätter abgestreift oder die ganzen Zweige mit den Blättern den Raupen vorgelegt werden. Früher wurden diese Zweige nachher nur als Brennmaterial benutzt.

1) The book of Marco Polo by H. Yule, 2. Edit., Vol. I, 409, 1874.
2) Royle, Fibrous Plants of India 343. 3) Wagn. Jahresber. 1873, 850. E. Twerdy, Offic. Ausstellungsber., Papierindustrie. 1873.

Nach dem Beispiel v. Zahony's werden dieselben nun vorher abgeschält und kann eine Person mit Leichtigkeit 40 Kg Bastrinde per Tag produciren. Der Preis der lufttrocknen Rinde stellt sich auf circa 3 Reichsmark und der daraus erzeugte vollkommen gebleichte Halbstoff auf 36 Reichsmark per 50 Kg.

Um einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der in den verschiedenen Maulbeerbaumrinden enthaltenen Menge von Bastfaser zu erhalten, wurde die japanesische Rinde Kadschi von *Broussonetia kaempferii*, die Rinde von *B. papyrifera* „Ma-kôdzu" (eines jungen Zweiges eines im botanischen Garten zu Kew wachsenden Baumes) und die Rinde des echten Maulbeerbaumes aus Norditalien in dieser Richtung untersucht und folgende Resultate erhalten:

	Kadschi	Ma-kôdzu	Maulbeerbaum
Wasser	11·60	9·83	10·61
Wasserextract	16·42	19·46	19·79
Aeussere unbrauchbare Rinde	17·74	24·58	30·56
Bastfaser	48·67	24·52	23·76 [1])

Es ist wohl anzunehmen, dass die in Japan als Strauch cultivirte *B. papyrifera* eine viel bastreichere Rinde liefert, denn sie wird dort selbst dem Kadschi vorgezogen. Ebenso ist es nicht unwahrscheinlich, dass durch besondere Cultur und unter günstigen klimatischen Verhältnissen auch der weisse Maulbeerbaum eine bastreichere Rinde liefern würde.

Anhangsweise mag hier erwähnt werden, dass die ausgenutzte Eichengerberlohe schon mehrmals als Rohmaterial für Papierstoff in Vorschlag gebracht wurde, so unter Anderen von F. Fenton (engl. Patent Nr. 90, 1863).

In China werden ausser den angeführten in Japan gebrauchten Bastrinden auch die von *Hibiscus rosa sinensis*, sowie die von *Thuya orientalis* und die Ulmenrinde benutzt.

In dem angrenzenden Tibet wird hauptsächlich das aus Nepal und Bhotan eingeführte, aus den Bastrinden mehrerer Daphneen erzeugte Papier gebraucht und werden *Daphne papyracea* (Wallich) und besonders *Edgworthia gardneri* (Meisner) angeführt. Ausserdem wird aber in Lhassa und West-Tibet selbst die Wurzelrinde des einheimischen *Astragalus confertus* zu Papier verarbeitet und soll diese nach Huc und Gabet ein besonders starkes Papier liefern [2]). Nach Versuchen des Verfassers enthält diese Rinde im lufttrocknen Zustande 11·7 p. C. Wasser, 13·1 p. C. in Wasser lösliche Bestandtheile und liefert 40 p. C. reine Bastfaser, welche grosse Festigkeit und Zähigkeit und im feuchten Zustande eine eigenthümliche schleimige Beschaffenheit zeigt.

[1]) Lufttrockene, im November gesammelte Weidenrinde eines zweijährigen Stammes lieferte nur 18 p. C. reine Bastfaser. [2]) Hooker, Himalayan Journal II, 162.

In Birma wird ebenfalls das meiste Papier aus Bastrinden bereitet und zwar aus „Ma-hlin", „Nyoung", „Myin-wha" und „Ongnai". Die erstere ist wahrscheinlich *Broussonetia papyrifera*, eine andere ist eine Sterculiaspecies, die übrigen sind nicht botanisch identificirt.

In Indien endlich bedient man sich zur Erzeugung des Papieres in den verschiedenen Districten der am meisten zugänglichen und geeigneten Pflanzenfasern, von welchen in Indien eine überaus grosse Anzahl producirt werden.

Von den eigentlichen Bastrinden werden im Nordosten die oben schon genannten Daphneen von Nepal und Bhotan, und im südlichen Indien und Ceylon die Rinde von *Lasiosiphon ericocephalus* (Decaisne) verwendet, während im übrigen Indien neben einer geringen Menge Bambus hauptsächlich die eigentlichen Pflanzenfasern zur Anwendung kommen, von welchen besonders folgende angeführt werden: Jute, Ramie oder Rhea, Sunn, Gambohanf, Safet oder Bariala (*Sida rhomboida*), Chikan oder Kadia (*Sida retusa*), Yercum (*Calotropis gigantea*), Aloe, Agave, Ananas, Bun Okra (*Urena lobota*), Lo-Ma, *Canna Indica*, Pandanus u. a.

Adansoniabast.

Dieses ist bis jetzt die einzige Bastrinde, welche als solche in der europäischen Papierfabrikation Verwendung findet, und obgleich nicht in grossen Massen, wurde dieselbe während der letzten zehn Jahre ziemlich regelmässig aus Angola in England eingeführt und hier verarbeitet. Die Einführung dieses Artikels verdankt man den persönlichen Bemühungen von Joachim J. Monteiro, welcher während eines Aufenthalts in Angola mit demselben bekannt wurde und sich damit befasste, die Gewinnung und den Export desselben zu organisiren [1]).

Der Baobab oder Affenbrodbaum (*Adansonia digitata*), welcher diesen Bast liefert, ist ein in der heissen Zone Afrikas sehr verbreiteter und seiner riesenhaften Grösse wegen wohlbekannter Baum, welcher der Früchte und eben dieser Bastrinde halber in viele andere tropische Länder verpflanzt wurde. Die Stämme jüngerer Bäume haben circa einen Meter im Durchmesser, ältere Bäume erreichen aber nicht selten einen Umfang von 20 bis 30 m.

Unter einer äusseren, etwa 2 bis 3 cm dicken Rinde liegt die Bastschicht, welche in diesem Falle, der Grösse des Baumes entsprechend, eine ausserordentliche Dicke zeigt.

Um den Bast zu gewinnen, wird an den unversehrten und astlosen Theilen des Stammes zuerst die äussere Rinde entfernt und dann die Bastschicht in breiten Streifen abgelöst. Diese sehr saftreichen

1) Joachim J. Monteiro, Angola and the River Congo. London 1875.

Stücke werden durch Klopfen weich gemacht und hierdurch gleichzeitig ein Theil der in denselben enthaltenen weichen markartigen Masse entfernt und schliesslich an der Sonne getrocknet.

Wie zu erwarten, liefern die jungen Bäume den feineren und weicheren Bast, und obgleich man den ganzen Umfang des Stammes entfernt, soll dieses dem Baum keinen Eintrag thun, indem sich in 6 bis 8 Jahren die Rinde wieder ersetzt.

Dieser im Handel schlechtweg „Adansonia" genannte Bast bildet 1 bis $1^1/_2$ m lange, bis 30 cm breite und 5 bis 7 mm dicke hellbraune Streifen, welche, obschon steif und wenig biegsam, sehr grosse Zähigkeit besitzen. Bei genauerer Betrachtung zeigt es sich, dass derselbe aus dicken farblosen oder nur wenig gefärbten Bastbündeln besteht, welche netzartig dunkelbraunes Markstrahlengewebe einschliessen. Im gewöhnlichen Zustand zeigt dieser Bast kaum eine Neigung sich in der Richtung der Jahreslagen abzublättern oder zu spalten, doch nach dem Kochen mit verdünnten Alkalien ist dieses der Fall. Die abgerissenen Bastfasern besitzen eine ausserordentliche Festigkeit und werden im Heimathlande zu Seilen und zu groben Geweben verwendet, welche letzteren häufig zur Verpackung von Kaffee und Erdnüssen (*Arachis hypogaea*) dienen.

Die nach England eingeführte Adansonia wird bis jetzt allein in der Papierfabrikation verwendet, doch befassen sich nur wenige Papierfabriken mit der Verarbeitung derselben. Sie wird fast ausschliesslich zur Erzeugung einer ganz speciellen äusserst festen Papiersorte benutzt, welche des ziemlich hohen Preises halber nur beschränkte Anwendung hat.

In den Papierfabriken wird dieses Rohmaterial gewöhnlich mit sehr kräftigen Schneidemaschinen, wie sie zum Zerkleinern der alten Schiffstaue etc. im Gebrauch sind, in 3 bis 4 cm lange Stücke zerhackt und in rotirenden Kesseln mit schwacher Natronlauge unter mässigem Druck ausgekocht, hierauf dem Hadernstoff ganz ähnlich weiter behandelt und vorsichtig gebleicht, wenn die gelbbraune Naturfarbe des Stoffes entfernt werden soll. Da es, wie schon erwähnt, besonders das dunkel gefärbte Markstrahlengewebe ist, welches dem Bast die braune Farbe verleiht und dieses ausserdem als Papiermaterial keinen Werth hat, so ist es zweckmässig, dasselbe durch eine vorhergehende besondere Operation zu entfernen. Dieses lässt sich ziemlich vollkommen ohne grosse Schwierigkeit erreichen, indem man die rohen Baststreifen mit sehr verdünnter Natronlauge kocht, und nachdem sie erweicht, mittelst Presswalzen oder ähnlichen Vorrichtungen unter Zufliessen von Wasser bearbeitet, wodurch das lose gewordene Markstrahlengewebe sich fast vollständig trennen lässt. Man erhält so eine nur wenig gefärbte Faser, welche unter Umständen, wo grosse Festigkeit erforderlich ist, auch als grobe Gespinnstfaser benutzt werden kann.

Die Bastfaser der Adansonia färbt sich zwar mit schwefelsaurem Anilin gelb, aber die dadurch angezeigte Verholzung scheint nicht bedeutend zu sein.

Zwei verschiedene Proben von Adansoniabast lieferten folgende Resultate:

Asche	6·19	4·72	
Wasser. . . .	10·90	13·18	
Wasserextract .	13·57	7·68	
Fett und Wachs	0·94	0·41	
Cellulose . . .	49·35	58·82 =	13·75 Markstrahlengewebe 45·07 Fasercellulose

J u t e a b f ä l l e [1]).

Alte Jutegewebe werden schon seit langer Zeit wie die gewöhnlichen Hadernstoffe in der Papierfabrikation verwendet; in neuerer Zeit hat man aber angefangen, auch die Abfälle der rohen Jute und besonders die schon erwähnten, stark gefärbten unreinen unteren Enden, die sogenannten „Jute cutting“ oder „Jute butts“, für den gleichen Zweck zu verwerthen, und zwar geschieht dies besonders in Amerika und in Schottland. In Amerika verfertigte man früher aus Manilahanf ein seiner grossen Festigkeit wegen sehr beliebtes gelbliches oder rehfarbiges Papier, welches besonders als Packpapier, Couvertpapier und für ähnliche Zwecke verwendet wurde. Diese Papiersorte wird nun fast ausschliesslich aus Juteabfällen erzeugt; man hat für dieselbe den Namen „Manillapaper“ beibehalten, obgleich es diesem an Festigkeit nicht gleichkommt.

Die Jutefaser kann aber auch zur Erzeugung von weissen Papieren verwendet werden, und seiner Weichheit halber soll sich dieselbe besonders in Mischung mit Strohstoff als zweckmässig erweisen.

Nach einer Mittheilung im *American Paper Trade Journal* [2]) sollen sich die Jutebutts ohne Schwierigkeit verarbeiten und bleichen lassen, indem man dieselben mit 20 bis 25 p. C. caustischem Kalk und Wasser unter einem Druck von 25 Pfd. kocht, die Masse dann eine Woche lang in Haufen liegen lässt und nun wie Hadernstoff weiter behandelt. Nach diesem Verfahren sollen circa 63 p. C. Papierfaser erhalten werden, welche, mit 2 Thln. Strohstoff vermischt, ein zähes und reines, dem gewöhnlichen Hadernpapiere kaum nachstehendes Druckpapier liefert.

Nach Versuchen des Verfassers enthalten die lufttrocknen „Jutebutts“ 6 p.C. in kochendem Wasser löslicher Bestandtheile. Durch Kochen

[1]) S. Artikel Jute 52. [2]) Simmonds, Waste products 270.

mit verdünnter Kalkmilch wurde denselben viel Farbe entzogen und durch darauf folgendes intermittirende Bleichen 60 p. C. bei 100° getrockneter Faser erhalten. Durch Kochen mit Kalkmilch und noch mehr bei gleichzeitiger Anwendung von etwas Natronlauge wird das theilweise noch fest zusammenhängende Bastgewebe der „Jutebutts" sehr erweicht und es lassen sich dann durch mechanische Behandlung die der Bastfaser noch anhängende starkgefärbte Oberhaut und Markstrahlengewebe zum grossen Theil ablösen und durch Waschen mit Wasser entfernen. Durch diese Art der Behandlung kann eine wesentliche Ersparniss an Bleichmitteln erzielt werden.

In Indien wird die Jute, besonders in jenen Gegenden, wo sie angebaut wird, schon seit langer Zeit als Papiermaterial verwendet. Nach dem alten indischen Verfahren wird die rohe Faser (oder auch ausgenützte Jutegewebe) mit Kalkmilch gemengt mehrere Tage sich selbst überlassen; dann nach vorhergehendem Waschen mit Wasser in feuchtem Zustande durch heftiges Schlagen oder Stossen mit eisenbeschlagenen Keulen in Papierbrei verwandelt. Ganz ähnlich wird der Sunn und die Faser von *Hibiscus cannabinus* dort verarbeitet.

Hopfenreben.

Der rankende Habitus und zähe Charakter der Hopfenrebe ist so ganz geeignet, den Eindruck zu machen, als enthalte dieselbe eine sehr reichliche Menge benutzbarer Faser. Es hat daher dieser Gegenstand auch schon oftmals die Aufmerksamkeit der Papiertechniker auf sich gezogen und Veranlassung zu vielversprechenden Projecten gegeben, welche der Papierfabrikation ein neues und vortheilhaftes Material zuführen sollten.

An mehreren Orten, wo Hopfenreben in grösseren Mengen zugänglich sind, hat man nun wirklich auch Versuche im Grossen ausgeführt, dieselben auf Papierstoff zu verarbeiten, allein es führten diese überall zu demselben ungünstigen Resultat, und nach kurzer Zeit mussten dieselben wieder aufgegeben werden. Ungeachtet dieser ungünstigen Erfahrungen tauchen aber diese Hopfenpapierprojecte immer wieder von Neuem auf und es ist daher die Anführung einiger auf directe Versuche basirter Angaben vielleicht nicht ohne Interesse, da dieselben dazu beitragen dürften, Aufschluss über die Ursache des Misslingens der angestrebten Verwendung der Hopfenreben in der Papierindustrie zu geben.

Bei genauerer Betrachtung stellt es sich heraus, dass die anscheinend so faserreiche Hopfenrebe, wie alle ähnlichen rankenden Pflanzenstengel, der Hauptsache nach nur aus einem sehr porösen und zähen Holzkörper besteht, welcher mit einer verhältnissmässig dünnen Bastschicht umgeben ist.

Letztere sitzt besonders fest auf dem stark gefurchten Holzkörper auf, und ist es selbst nach längerem Kochen mit Wasser oder verdünnten alkalischen Laugen noch schwer, dieselbe vollständig abzustreifen.

Die zur Zeit der Hopfenernte (in Kent) eingesammelten Hopfenreben enthalten 24·3 p. C. Wasser (nachdem sie längere Zeit an der Luft gelegen 12·8 p. C. Wasser), und liefern in diesem Zustand 30·2 p. C. rohe bei 100⁰ getrocknete Bastrinde und 43·2 p. C. bei 100⁰ getrockneten Holzkörper.

Diese Bastrinde enthält eine reichliche Menge einer sehr kräftigen und geschmeidigen Bastfaser, welche gewiss schon längst eine industrielle Verwerthung gefunden hätte, wenn ihre Abscheidung mit weniger Schwierigkeit verknüpft wäre. Diese Faser ist nicht verholzt und lässt sich ohne grosse Mühe aus der abgelösten Bastrinde in vollkommen gebleichtem Zustand erhalten. Die Menge derselben beträgt 44·6 p. C. der Bastrinde, also 13·3 p. C. der frischen Rebe.

Diese Ausbeute wäre nun an und für sich für die Papierfabrikation zu gering, selbst dann, wenn es gelingen würde, die Bastrinde auf eine leichtere Weise von dem Holzkörper zu trennen. Es gingen daher fast alle bis jetzt in dieser Richtung gemachten Versuche darauf hinaus, gleichzeitig mit der Bastrinde auch den Holzkörper, d. h. die ganzen Hopfenstengel auf Papierfaser zu verarbeiten, und dieses ist eine Aufgabe, deren praktische Lösung wohl kaum zu erwarten steht.

Der Holzkörper der Hopfenrebe, obgleich sehr zähe und porös, besteht in Wirklichkeit aus vollkommen entwickeltem Holzgewebe, welches, um es auf chemischem Wege zu zerfasern, ganz dieselbe Behandlung wie die eigentlichen Holzarten voraussetzt.

Versucht man daher Hopfenreben etwa in derselben Weise wie das Stroh aufzuschliessen, so ergiebt sich, dass weder die Menge des Alkalis noch die Temperatur ausreichen, und selbst bei Anwendung der dreifachen Menge von Natron und einer Temperatur von 160⁰ ist die Zerfaserung noch unvollständig, obgleich nach dieser Behandlung die Holzfaser schon beträchtlich an Festigkeit verloren hat.

Dieses Verhalten lässt schliessen, dass im Holzgewebe der Hopfenreben die Intercellularsubstanz nur sehr wenig entwickelt ist und daher die vollständige Isolirung der Zellen erst mit der beginnenden Zerstörung der Zellenmembran selbst eintreten kann.

Als eine weitere sehr unvortheilhafte Eigenthümlichkeit der Hopfenrebe ist noch zu erwähnen, dass dieselbe eine beträchtliche Menge eines Körpers enthält, welcher sich äusserst leicht und besonders durch die Mitwirkung der Alkalien in eine dunkele fast schwarze Substanz verwandelt, welche zum Theil besonders dem Holzgewebe fest anhaftet und selbst bei Anwendung grosser Mengen von Bleichmitteln nur schwierig und langsam entfernt werden kann.

Zieht man nun in Betracht, dass selbst unter den günstigsten

Umständen die Hopfenreben 13·3 p. C. Bastfaser und 20·8 p. C. gebleichte Holzfaser, also im Ganzen nur 34·1 p. C. Papierstoff liefern können, so ist leicht begreiflich, dass eine solche Ausbeute, abgesehen von den Schwierigkeiten, welche der Aufbereitung im Wege stehen, eine Verwerthung der Hopfenreben für Papierstoff kaum rentabel machen kann. In Wirklichkeit sind es nur die 13 p. C. Bastfaser, welche der Hopfenrebe überhaupt einigen Werth geben; denn der Holzkörper kann der Qualität der aufgeschlossenen Faser nach, welche er mit solcher Schwierigkeit liefert, kaum gewöhnlichen Hobelspähnen gleichgestellt werden und diese lassen sich ihres grossen Volumens wegen nicht vortheilhaft verarbeiten.

Ob die Verarbeitung auf geringere Sorten von Papieren, wie Packpapier und dergleichen, wozu dieses Material in unvollkommen aufbereitetem Zustand und ungebleicht hier und da verwendet wird, wirklich vortheilhaft ist, hängt wohl von localen Verhältnissen ab.

In Zusammenhang mit dem vorliegenden Gegenstand mag hier noch angeführt werden, dass man auch die Hopfenrückstände der Bierbrauereien als Papierfasersurrogat in Vorschlag gebracht hat, allein dieselben enthalten so wenig eigentliche Faser, dass sie jedenfalls nur ein sehr mangelhaftes Resultat liefern können.

Brennnessel.

Es wurde schon im Capitel über Böhmeria- und Nesselfasern (S. 41) daran erinnert, dass in früheren Zeiten die Bastfaser der Brennnesseln eine ihrer Feinheit und Festigkeit wegen sehr geschätzte Spinnfaser lieferte, welche aber im Laufe der Zeit ganz ausser Gebrauch gekommen ist.

Neuerdings wurden nun Versuche gemacht, diese Faser in der Papierfabrikation zu verwenden, und es wurde zu diesem Zweck eine grössere Menge von Brennnesseln, *Urtica urens* und *U. dioica*, von J. B. Hüttner in der Papierfabrik zu Hermanetz in Ungarn direct auf Papierstoff verarbeitet und die erhaltenen Resultate in der Form verschiedener Sorten von Papieren auf der Wiener Ausstellung 1873 zur Anschauung gebracht [1]).

Die in den der Hermanetzer Papierfabrik nahe gelegenen Wäldern in grossen Mengen wild wachsenden Nesseln wurden zur Blüthezeit eingesammelt, die Blätter und Blüthen abgestreift und die Stengel einer Art Thauröste unterworfen, indem dieselben, auf den Boden ausgelegt und der Sonne ausgesetzt, drei- bis viermal des Tages mit Wasser

[1]) Wagn. Jahresber. 1874. E. Twerdy, Officiell. Ausstellungsber. der Wiener Ausstellg. 1873.

besprengt wurden. Die hierauf getrockneten Stengel wurden dann zwischen Walzen zerquetscht und durch das darauf folgende „Wolfen“ die Faser von Stengelresten vollständig abgeschieden, endlich mit Wasser gekocht und im Holländer gebleicht.

Die Anwendung von Chlorgas zum Bleichen ist nicht zulässig, da hierdurch die Faser sehr stark leidet.

Der gebleichte Nesselstoff wurde theils für sich, theils in Vermischung mit anderen Stoffen auf Papier verarbeitet; die Qualität desselben war eine recht befriedigende.

Leider lieferten aber die frischen Brennnesseln nur $1^3/_4$ p. C. Faser und so interessant daher auch diese Versuche an und für sich sind, so lässt sich bei einer so geringen Ausbeute an eine praktische Verwerthung derselben nicht denken. Aber selbst wenn der Fasergehalt ein beträchtlich grösserer wäre, so könnten dieselben, so lange sie nur im wildwachsenden Zustand auftreten, eine wirkliche Bedeutung als Papierrohmaterial wohl niemals erlangen.

Auf die Wichtigkeit der Faser der mit der Brennnessel nahe verwandten Böhmeriaarten (vergl. S. 41) für die Papierfabrikation verdient hier noch ganz besonders aufmerksam gemacht zu werden.

Gombo (*Okhro*, *Okhra*).

Von den Substanzen, welche in neuerer Zeit als Papiermaterialien in Vorschlag gebracht wurden, muss hier auch die schon vor 20 Jahren versuchte, ganz in der letzten Zeit durch Bouju frères in Paris[1]) wieder in Anregung gebrachte Verwendung des Gombo, *Hibiscus esculentus*, erwähnt werden.

Diese Pflanze wird in Indien, Syrien, Aegypten und auch in Südfrankreich häufig angebaut und besonders die vielen Pflanzenschleim haltenden unreifen Fruchthüllen oder Samenkapseln (Okhra) als Nahrungsmittel verwendet.

Die Rinde derselben, wie die aller Malvaceen, enthält eine ansehnliche Menge von Bastfaser, welche hin und wieder als solche benutzt wird, aber es ist nicht dieser Theil der Pflanze allein, sondern die ganzen Stengel der Pflanze, welche nach dem neuerdings gemachten Vorschlag zur Herstellung von Papierstoff verwerthet werden sollen.

Das durch Bouju frères zu diesem Zweck in den Handel gebrachte Material sind die trocknen ästigen Stengel sammt Wurzel der, wie es scheint, abgestorbenen Pflanze. Diese sind etwa 1 m lang und unten 2 cm dick. Die Wurzel und der untere Theil des Stengels bestehen aus

1) Compt. rend. 1874, Nro. 20.

einem mit circa 1·5 mm dicker Rinde umgebenen Holzkörper, welcher in den oberen weniger entwickelten Zweigen mit einem dicken Mark ausgefüllt ist. Das Holz selbst ist sehr porös und in trocknem Zustand etwas weicher als Lindenholz. Die ganze Pflanze enthält eine Menge von schleimgebender Substanz, welche bei der Verarbeitung zu Papier in Verbindung mit schwefelsaurer Thonerde als Leimung dienen soll.

Nach dem patentirten Verfahren werden die Stengel zunächst mehrere Tage in Wasser geweicht, dann durch einen besondern Apparat zerquetscht und nach gehörigem Auswaschen ohne jegliche weitere Behandlung im Holländer zu Papierstoff verarbeitet.

Der so erhaltene Stoff liefert Papiere von hell schmutziggelber Farbe, doch soll durch Anwendung von Chlorkalk sich auch weisses Papier damit erzeugen lassen.

Nach den vorliegenden Papier- und Stoffproben lässt sich schliessen, dass dieses Material wohl nur für geringere Papiersorten verwendbar sein wird. Die von dem Holzkörper der Gombostengel herrührende Faser macht die Hauptmasse des Papieres aus und dieses an und für sich schwache Material erhält nur durch die darin vertheilte geringe Menge Bastfaser, welche als Bindemittel wirkt, einige Festigkeit.

Nach einer von E. Landrin[1]) veröffentlichten Notiz über diesen Gegenstand soll der Gombo 60 p. C. Cellulose enthalten und in Wirklichkeit 66 p. C. Papierfaser liefern, also eine Ausbeute, welche für ein derartiges Material ungewöhnlich hoch erscheinen muss.

Der Verfasser dieses fühlte sich daher veranlasst, eine von Bouju frères erhaltene Probe von Gombo einer Analyse zu unterwerfen, und es wurden dabei folgende Resultate erhalten:

	Hugo Müller		Ed. Landrin	
	Stengel	Stengel u. Wurzel		
Wasser	15·66	14·80	Wasser .	13·82
Fett, Wachs und Harz	0·87	0·76	Harz . .	0·93
In Wasser löslich . .	26·54	18·18	Gombine.	19·50
In Wasser unlöslich .	54·98	65·53		
Cellulose	32·97	35·71	Cellulose.	60·75
Asche	4·33	—	Asche. .	4·75

Selbstverständlich variirt die Zusammensetzung derartiger Pflanzenmaterialien je nach dem Entwickelungszustand der Pflanze und ist daher eine genaue Uebereinstimmung der Analysen kaum zu erwarten; die Differenzen des Cellulosegehaltes in vorstehenden Resultaten liegen aber wohl kaum im Bereich solcher möglichen Unterschiede. Obschon, wie ersichtlich, auch die Zusammensetzung der Stengel für sich eine wesentlich verschiedene ist von der der Stengel und Wurzel zusammen-

[1]) Landrin, Compt. rend. 1874, 20.

genommen, so erscheint es doch wohl kaum wahrscheinlich, dass der Cellulosegehalt des Gombos die von Landrin angegebenen Zahlen erreichen kann. Es dürfte daher die Vermuthung gerechtfertigt sein, dass Landrin den in Wasser unlöslichen Rückstand als Cellulose betrachtete, ohne wie üblich hieraus die Cellulose im reinen Zustande durch Maceration vorher abzuscheiden.

Nach des Verfassers Versuchen enthalten die Stengel 7·38 p. C. rohe Bastfaser. Diese allein ist der wirklich werthvolle Bestandtheil des Gombos; denn die von der Zerfaserung des Holzkörpers resultirende Faser ist nur von geringem Werthe. Sollte sich dennoch der Gombo als ein brauchbares Papiermaterial bewähren, so kann dieses nur in der von den Patentträgern hervorgehobenen Leichtigkeit der Verarbeitung seine Begründung finden.

Kartoffelstengel.

Auf der Wiener Ausstellung von 1873 wurden durch die Gebrüder Spiro in Rothrecitz in Böhmen verschiedene Sorten von aus Kartoffelstengel erzeugten Pack- und Zuckerpapier, sowie Proben des Papierstoffs in den verschiedenen Stadien der Verarbeitung ausgestellt [1]).

So weit als bekannt, ist dieses das erste Mal, dass dieses Material für diese Zwecke verwendet wurde. Nach den hierüber gemachten Angaben sollen die aus demselben angefertigten Papiere zwar eine bedeutende Festigkeit besitzen, aber der Stoff selbst seines geringen Aussehens wegen nur für ordinäre Papiersorten verwendbar sein.

In Ermangelung eingehender Angaben über die Art der Behandlung und erzielbare Ausbeute mögen die Ergebnisse einiger mit diesem Material ausgeführten Versuche des Verfassers hier Erwähnung finden.

Bei genauer Betrachtung des Kartoffelstengels zeigt es sich, dass derselbe unter der grünen Oberhaut nur eine sehr spärlich entwickelte Bastgewebeschicht enthält, welche eine vollkommen entwickelte Holzschicht umgiebt, die an und für sich zwar ebenfalls ziemlich dünn an den Kanten des gewöhnlich dreikantigen Stengels beträchtliche Verdickung zeigt. Diese Holzschicht umschliesst endlich das dem Volumen nach die grösste Menge des Stengels ausmachende parenchyme Markgewebe.

Die zur Zeit der Kartoffelernte gesammelten gesunden und noch grünen Stengel enthielten im ganz frischen Zustand 90 p. C. Wasser, einige Tage auf dem Felde gelegen 81 p. C., an der Luft längere Zeit getrocknet 12·77 p. C. Wasser.

Durch Kochen mit Wasser liessen sich die Stengel erweichen und bei Anwendung einiger Vorsicht die verschiedenen Gewebeelemente als-

[1]) Wagn. Jahresber. 1873, 852. E. Twerdy, Officieller Ausstellungsber. Papierindustrie 1873.

dann von einander trennen. Die 81 p. C. Wasser enthaltenden Stengel lieferten auf diese Weise Parenchymgewebe aus der Oberhaut und Mark 2·3 p. C., Bastfaser 0·7 p. C., Holz 4·0 p. C.; den nicht bestimmten Rest bilden die in Wasser löslichen Bestandtheile.

Bei directer Verarbeitung der frischen 90 p. C. Wasser enthaltenden Stengel durch Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge und nachfolgendem intermittirenden Bleichen wurden 3·8 p. C. Cellulose erhalten.

Diese Resultate bedürfen wohl kaum einer weiteren Besprechung, um darauf aufmerksam zu machen, dass die Kartoffelstengel selbst für untergeordnete Zwecke eine lohnende Verarbeitung nicht in Aussicht stellen, denn sie sind in der That von allen bis jetzt für die Erzeugung von Papierstoff in Vorschlag gebrachten Rohmaterialien das werthloseste.

Bei dieser Gelegenheit mögen noch einige andere Rohmaterialien erwähnt werden, welche, für die Darstellung von Papierfaser in Vorschlag gebracht, theils wegen der geringen Ausbeute, theils wegen der Schwierigkeit der Beschaffung eine dauernde Anwendung nicht gefunden haben.

Rübenpresslinge, welche bei einem Wassergehalt von 70 bis 80 p. C. nur 6·3 bis 3·6 p. C. Cellulose enthalten [1]). Rückstand erhalten bei der Lakritzensaftbereitung aus den Wurzeln von *Glycyrrhiza glabra* [2]).

Wurzel der Luzerne soll nach Tissandier 47·5 bis 66·4 p. C. Faser liefern [3]). Farrenkrautstengel [4]). *Cineraria maritima* [5]). *Zostera marina* [Gaynage & Gignon] Payen [6]).

Holzstoff.

Ebenso wie das Stroh wurde auch das Holz schon vor langer Zeit in den Bereich der Versuche gezogen, welche zum Zweck hatten, neue Quellen für Papierstoff zu erschliessen, es war jedoch auch in diesem Falle der neueren Zeit vorbehalten, diese an und für sich so naturgemäss erscheinende Anwendung der Holzfaser *par excellence* in die Technik einzuführen.

Die mühsamen Operationen, deren sich Schäffer und Andere bedienten, um das Holz zu zerfasern, waren nicht von der Art, dass sie eine technische Ausnutzung finden konnten, selbst dann nicht, wenn das erzielte Resultat ein günstigeres gewesen wäre, als die aus jenen Zeiten aufbewahrten Papiermuster erkennen lassen.

Trotzdem aber wurden diese Versuche von Anderen fortgesetzt und

[1]) Collyer, Wagn. Jahresber. 1858, S. 353 u. 1861, S. 606. [2]) Wagn. Jahresber. 1857, 395. [3]) Tessandier, Bull. Soc. chim. 7, S. 148. [4]) Wagn. Jahresber. 1856, S. 303. [5]) Simmond, Waste Products, S. 285. [6]) Payen, Compt. rend. 64, S. 1167.

es findet sich in den englischen Patentarchiven seit Anfang des Jahrhunderts wiederholt die Anwendung des Holzes zur Erzeugung von Papierstoff in den betreffenden Patentbeschreibungen aufgeführt. Seit 1800 wurden in England gegen 120 Patente ertheilt, welche die Darstellung des Holzstoffes zum Gegenstande haben. Meistens wird aber in denselben das Holz nur neben den zahllosen anderen Materialien aufgezählt, welche zum gleichen Zweck vorgeschlagen wurden, und es lässt sich auf den ersten Blick erkennen, dass die Mehrzahl dieser Vorschläge, wie dies heute noch nur zu oft mit derartigen Patenten der Fall ist, auf einer sehr oberflächlichen Bekanntschaft mit dem Gegenstande basirt war und eine praktische Anwendung nie finden konnte.

Die Methoden, nach welchen das Holz jetzt in sehr beträchtlicher Menge für den vorliegenden Zweck verarbeitet wird, lassen sich auf zwei verschiedene Systeme zurückführen, welche in dem einen Falle auf einen einfach mechanischen, im anderen Falle auf einen rein chemischen Process basirt sind.

Die zur Zeit noch weitaus wichtigste Aufbereitungsmethode ist die mechanische, auch ist keine Aussicht vorhanden, dass deren Bedeutung geschmälert werde.

Mechanische Zubereitung des Holzstoffes.

Dieses Verfahren wurde von F. G. Keller in Hainichen in Sachsen erfunden, erlangte aber erst durch die lange fortgesetzten und verdienstvollen Bemühungen H. Völter's jene Vervollkommnung, welche dasselbe zu einer der wichtigsten Erfindungen der Neuzeit stempelt. Die ersten Versuche wurden schon um das Jahr 1846 bekannt, aber erst in den sechsziger Jahren fand dieses Verfahren eine ausgedehnte Anwendung und zwar vorzüglich in Deutschland, Schweden, Finnland und Amerika, wo billige Wasserkräfte und Holzreichthum diese neue Industrie begünstigten.

Der Process besteht darin, dass das frischgefällte und von der Rinde befreite Holz in der Form von Klötzen auf sehr rasch umlaufenden und stets nassgehaltenen grossen Schleifsteinen aus Sandstein abgeschliffen und so in eine faserige Masse verwandelt wird, welche dann durch weitere Behandlung auf besonders construirten Vorrichtungen raffinirt eine gleichmässige dem Papierbrei ganz ähnliche Masse liefert [1]).

Durch diese einfache und schnelle Operation wird ein Stoff erzeugt, welcher sofort mit Hadern- oder Strohstoff vermischt auf der Papiermaschine verarbeitet werden kann. Leider sind nur verhältniss-

[1]) Wagn. Jahrsber. 1857, 396.

mässig wenige Papierfabriken so günstig gelegen, dass sie diesen Holzschleifstoff im frischen Zustande und direct verarbeiten können und es wird daher weitaus die grösste Menge desselben in abgelegenen Orten erzeugt, ein Umstand, der der Frachtkosten halber ein möglichstes Auspressen des Wassers oder selbst vollständiges Austrocknen des Holzstoffs nöthig macht. Durch diese Behandlung wird aber die Qualität desselben sehr beeinträchtigt und selbst die Verarbeitung des gepressten Products, welches immer noch circa 60 p. C. Wasser enthält, erheischt ein längeres Kochen, um die Faser wieder gehörig aufzulockern, ohne dass es aber gelingt, derselben dadurch den ursprünglichen Grad der Geschmeidigkeit wiederzugeben. Noch vielmehr tritt dieser Uebelstand bei dem getrockneten Holzschleifstoff hervor.

Je nach der Natur des angewandten Holzes ist das Product mehr oder weniger farblos; Zitterpappel und ähnliche weisse Hölzer geben einen fast farblosen, das Holz der Coniferen dagegen einen mehr gelblich gefärbten Stoff. In den damit erzeugten Papieren ist diese Färbung anfangs weniger bemerkbar; aber mit der Zeit tritt dieselbe mehr und mehr hervor, indem sie besonders an der Luft leicht vergelben oder einen grauen Ton annehmen.

Einestheils rührt dieser Uebelstand wohl von der den meisten Hölzern zukommenden Eigenschaft her, an der Luft eine dunklere Farbe anzunehmen, wie dieses besonders bei den Nadelhölzern der Fall ist[1]), anderentheils ist aber besonders die graue Färbung dem nicht vollständig genug entfernten Holzsaft zuzuschreiben, dessen Gehalt an gerbstoffartigen Körpern mit dem nie fehlenden Eisen leicht Veranlassung zu der Bildung der stark gefärbten Eisenverbindungn geben kann, welche erst mit der Zeit durch die vollständige Oxydation zum Vorschein kommen.

Alle Versuche, den Holzschleifstoff zu bleichen, blieben bis jetzt erfolglos und wird dies auch wohl kaum jemals praktisch gelingen[2]). Durch die Einwirkung der Bleichmittel auf die Holzsubstanz werden im Gegentheil gewisse Bestandtheile derselben geradezu braun oder gelb gefärbt oder wenigstens die Neigung hierzu verstärkt.

Man hat wohl Papier aus besonders lang- und feinfaserigem Holzschleifstoff ohne Zumischung anderer Fasern dargestellt, allein solches Papier ist wegen der Starrheit der rohen Holzfaser zu brüchig und nur für sehr beschränkte Anwendung geeignet. Die wirkliche Verwendung desselben geschieht daher in Verbindung mit 80, 50, in seltenen Fällen mit nur 20 p. C. Hadernstoff oder mit diesen und Strohstoff

[1]) Ganz besonders stark macht sich diese Färbung bemerklich unter dem Einflusse von Luft, welche Steinkohlenrauch (also wohl phenolartige Körper) enthält. [2]) Winkler, Deutsche Industr.-Ztg. 1869, 1870. Wagn. Jahresber. 1869 und 1870.

oder Esparto und es werden zur Zeit ungeheure Mengen von geringen Druckpapieren, Tapeten und besonders Zeitungspapieren aus solchen Mischungen erzeugt.

Vielfach und nicht ohne Grund hat man über die Anwendung des Holzstoffs geklagt, da dadurch die Qualität der damit versetzten Papiere sehr verschlechtert wird.

Der rauhe und unangenehme „Griff“ und die Brüchigkeit desselben sowie die Neigung missfarbig zu werden sind nicht zu verkennen. Allein es ist andererseits hervorzuheben, dass es wohl kaum möglich wäre, ohne Anwendung dieses Hadernsurrogats den auf so riesige Höhe gestiegenen Papierverbrauch zu decken und es gilt dieses ganz besonders von jenen Ländern, in welchen das Esparto nicht zur Anwendung kommen kann. So lange der Holzschleifstoff den legitimen Zweck erfüllt, billiges Papier für die ephemere Literatur zu liefern, so ist bei dem obwaltenden Hadernmangel dagegen wohl nichts einzuwenden; aber mit Recht klagt man darüber, wenn solche Papiere zum Druck von Werken Verwendung finden, deren Inhalt einen längeren Gebrauch voraussetzt.

Je nach der Sorgfalt, mit welcher die Operation geleitet wird, ist der Holzschleifstoff mehr oder weniger gleichmässig feinfaserig und dem gewöhnlichen Hadernstoff dem Ansehen nach ähnlich. In dieser Beziehung zeigt derselbe jedoch, selbst aus der gleichen Holzart erzeugt, eine ausserordentliche Verschiedenheit. Während die Möglichkeit vorliegt, einen Stoff darzustellen, der in seiner Beschaffenheit alle Bedingungen erfüllt, um ihn sogar für sich allein auf der Papiermaschine verarbeiten zu können, findet sich besonders das Handelsproduct gar häufig zu einer fast pulverigen, ganz kurzfaserigen Masse verschliffen. Das mit solchem Stoff unter Zumischung von Hadernstoff erzeugte Papier verdankt dann lediglich den Fasern des letzteren seinen Zusammenhang und der Holzstoff übernimmt in denselben nur die Rolle eines Füllungsmittels.

Die Gegenwart von Holzschleifstoff im Papier ist nach Schapringer leicht nachweisbar durch Befeuchten mit einer Lösung von schwefelsaurem Anilin, welche eine tiefgelbe Färbung verursacht. Ebenso veranlasst nach Behrend Salpetersäure von 36° B. mit holzstoffhaltigem Papier in Berührung gebracht, eine tiefbraune Färbung.

Nach ziemlich übereinstimmenden Angaben liefert das Holz je nach der Qualität 50 bis 70 p. C. Holzstoff. Das Aspenholz und andere weisse Hölzer liefern eine ziemlich farblose, aber etwas kurze und mürbe Faser, während die Nadelhölzer dagegen eine zähere Faser geben, welche trotz der etwas gelblichen Farbe den Vorzug verdient. Man rechnet, dass sechs bis acht Pferdekräfte erforderlich sind, um 100 Kg trocknen Holzstoff in 24 Stunden zu erzeugen.

So wie schon vor der Einführung des Keller-Völter'schen Ver-

fahrens mehrfache Methoden vorgeschlagen wurden, um das Holz auf mechanische Weise zu zerfasern, so hat man auch Versuche gemacht, dasselbe Resultat auf anderem Wege zu erzielen. Bis jetzt ist aber nicht bekannt geworden, ob die in Vorschlag gebrachten Processe praktische Bedeutung erhalten haben. Es kann daher wohl Abstand davon genommen werden, dieselben eingehender zu besprechen. Die schon 1838 von Richardson, Davidson und Glaude in Vorschlag gebrachte Methode, das Holz mittelst Stahlfraisen zu zerkleinern, und dann durch Mühlsteine weiter zu zerfasern, wurde in neuerer Zeit von v. Falkenhayn [1]) wieder aufgenommen und dahin abgeändert, dass durch den Gebrauch der Stahlfraisen allein das Holz vollständig zerfasert wird.

In Amerika hat T. Burghardt [2]) den Schleifstein durch eiserne mit einer Schmirgelcomposition überzogene Scheiben ersetzt. Ein wesentlich anderes System wurde von Lyman [3]) und auch von J. R. Knox [4]) patentirt. Nach diesen werden das vorher zerkleinerte Holz oder ähnliche Substanzen in einer ringförmigen Kesselvorrichtung mit Wasser auf 150 bis 170° C. erhitzt und im erweichten Zustande durch eine in dem Apparat selbst angebrachte Reihe von stählernen Mahlvorrichtungen getrieben, welche, dem Holländer ähnlich, die Zerfaserung bewirken.

Chemisch zubereiteter Holzstoff.

Wie schon aus der Beschreibung der Darstellung des Holzschleifstoffes hervorgeht, so besteht dieser in Wirklichkeit aus der in Wasser unlöslichen Masse des Holzes, welche vermöge ihrer faserigen Structur durch einfach mechanische Mittel in mehr oder weniger feine Fasern zertheilt wird. Wie aber schon bemerkt, ist selbst unter den günstigsten Umständen die so erzeugte Faser starr und unschmiegsam, eine Eigenschaft, die durch die in den Zellenwänden eingelagerte incrustirende Substanz und durch die die Zellen umgebende Intercellularsubstanz verursacht wird.

Ganz unabhängig von den Versuchen, welche in der Richtung der rein mechanischen Zerfaserung des Holzes gemacht wurden, hat man, wie schon im Eingang bemerkt, sich seit langer Zeit vielfach damit beschäftigt, die reine Holzfaser oder Holzcellulose aus dem Holze auf chemischem Wege abzuscheiden, um so der Papierfabrikation ein Material zugänglich zu machen, welches vermöge seiner Eigenschaften als ebenbürtiges Ersatzmitel des Hadernstoffes auftreten und als solches unbeschränkte Anwendung in der Erzeugung auch der besseren Qualitäten von Papier finden würde.

1) Wagn. Jahresber. 1870, 666. 2) Hofmann, Treatise on the Manufacture of Paper. 3) Engl. Patent 842, 1862. 4) Engl. Patent 603, 1862.

Diese Aufgabe wurde in der That schon vor längerer Zeit praktisch gelöst, allein die allgemeine Einführung dieser chemischen Darstellungsweise verbreitete sich viel langsamer, als es die Wichtigkeit des Gegenstandes hätte erwarten lassen. Es ist dieses einestheils den nicht unbedeutenden praktischen Schwierigkeiten, anderentheils dem Umstande zuzuschreiben, dass die Menge der incrustirenden Substanzen und der Intercellularsubstanz in den gewöhnlichen Holzarten nahe die Hälfe der trocknen Holzmasse ausmacht und durch die nothwendige, fast gänzliche Entfernung derselben die Ausbeute eine verhältnissmässig geringe wird.

Wie in allen ähnlichen Fällen finden wir auch hier in der Geschichte der unverwertheten Erfindungen schon frühzeitig Methoden angeführt für die Erzeugung von Holzstoff auf chemischem Wege, doch würde es zu weit führen, dieselben hier zu besprechen oder auseinanderzusetzen, warum dieselben eine Anwendung in der Praxis nicht gefunden haben.

Es sollen daher hier zunächst nur diejenigen Methoden besprochen werden, welche wirklich eine technische Verwerthung gefunden haben oder eine solche in Aussicht stellen.

Im Jahre 1853 nahmen Charles Watt und Hugh Burgess ein Patent in England und im folgenden Jahr in Amerika für die Darstellung von Holzstoff auf chemischem Wege, welche kurz nachher zu Royers Ford in Pennsylvanien im Grosen ausgeführt wurde und mit den daselbst gemachten Verbesserungen die Grundlage für diesen neuen Industriezweig bildet.

Im Jahre 1857 nahm F. B. Houghton nach seiner Rückkehr von Amerika, wo er in der Ausarbeitung des obigen Processes mitgewirkt zu haben scheint, sein Patent für England und 1858 erhielten Watt und Burgess ein zweites Patent für Amerika, welches als eine Verbesserung oder Vervollständigung des ersten Patentes von 1854 an dessen Stelle Gültigkeit erhielt.

Diese Patente von Watt und Burgess und von Houghton sind sich in vielen Punkten ähnlich und beruhen beide auf der Behandlung von Holzspähnen mit heisser Natronlauge unter erhöhetem Druck.

Das verbesserte Verfahren von Watt und Burgess, wie dasselbe nun schon während einer Reihe von Jahren in den Fabriken von Royers Ford und seit 1865 zu Manayunk am Schuylkill river bei Philadelphia, beide im Besitz der American Woodpaper Company, ausgeführt wird, ist folgendes [1]):

Auf einer besonders kräftig gebauten Maschine, welche einen Cir-

1) Nach brieflicher Mittheilung von Hugh Burgess, Director der Fabrik zu Royers Ford. Auch ausführlich in Carl Hofmann, Treatise on the Manufacture of Paper. Philadelphia.

cularhobel im Grossen vorstellt und ganz ähnlich gewissen Farbholzschneidemaschinen construirt ist, werden die frischen von der Rinde befreiten Holzstämme (von bis zu einem Fuss Durchmesser), indem sie in einer Rinne liegend unter einem schiefen Winkel gegen die schnellrotirende Hobelscheibe gepresst werden, in halbzolldicke Schnitte oder Spähne verwandelt, welche durch geriefte Quetschwalzen in kleinere Stücke gebrochen werden. Durch Hebevorrichtung werden die Holzspähne in ein oberes Stockwerk gebracht, um so für die Füllung der aufrechtstehenden Digestoren oder Kessel bequem zu liegen. Diese Digestoren bestehen aus schmiedeeisernen Cylindern von 5 Fuss Durchmesser und 16 Fuss Höhe. Im Inneren enthält jeder dieser Kessel einen zweiten aus starkem durchlöcherten Eisenblech angefertigten Cylinder, welcher von der Wandung des äusseren ringsum circa 2 Zoll absteht und für die Aufnahme der Holzspähne bestimmt ist. Die Füllung geschieht von oben, während durch ein im Boden angebrachtes grosses Schieberventil nach der Beendigung der Digestion der Inhalt sofort und unter bedeutendem Druck in einen direct damit in Verbindung stehenden zweiten schmiedeeisernen Cylinder von 12 Fuss Durchmesser und 10 Fuss Höhe entleert werden kann.

Die Erhitzung geschieht in Royers Ford durch Dampfgehäuse (*steam jackets*), welche die Digestoren umgeben und in welche Dampf von der nöthigen Spannung eingeleitet wird. In der neueren Fabrik zu Manayunk werden dagegen die Digestoren durch directe Feuerung erhitzt.

Nachdem die Digestoren mit den Holzspähnen und kaustischer Natronlauge von 12° B. (Vol.-Gew. 1·085) angefüllt und wieder verschlossen sind, werden dieselben während 6 Stunden auf 65 Pfund Dampfdruck (152° C.) erhitzt und dann der Inhalt noch heiss und unter Druck in den eisernen Recipienten entleert, aus welchem oben durch eine Röhre der Dampf in vorgelegtes Wasser entweicht, während die braune Lauge unten abfliesst. Hierauf wird die Holzmasse in mit durchlöcherten Böden versehene Wagenkästen gefüllt, mit dem Wasser übergossen, welches durch den aus den Recipienten abgehenden Dampf erhitzt worden ist, um den grössten Theil der noch anhängenden Lauge zu verdrängen und endlich in der Waschmaschine rein gewaschen.

Der so erhaltene Holzstoff ist von hellgrauer Farbe und so vollkommen zerfasert, dass eine weitere Behandlung im Holländer nicht nöthig ist.

Das Bleichen wird im Bleichholländer begonnen und nachdem die Masse gehörig durchgearbeitet, wird sie auf Absetzkästen abgezogen, in welchen sie 24 bis 48 Stunden oder überhaupt lange genug verbleibt, um den Gebrauch von Schwefelsäure unnöthig zu machen.

Das in diesen Fabriken gewöhnlich verarbeitete Holz ist das des Tulpenbaums, *Liriodendron tulipiferum* (in Amerika *poplar* genannt),

es ist sehr weiss und weich und wie alle ähnlichen Holzarten sehr leicht zu verarbeiten. Dieses Holz liefert einen sehr reinen, weissen, weichen und schwammigen Papierstoff, welcher in Royers Ford für sich allein oder mit geringem Hadernstoffzusatz zu Couvertpapieren oder Papier für Buchdruck verarbeitet wird und ist besonders letzteres in den Druckereien seiner guten Eigenschaften wegen beliebt.

Das Holz der Coniferen liefert auch durch die chemische Aufbereitung eine viel kräftigere Faser als die weissen Laubhölzer, aber es erforderen dieselben eine etwas höhere Temperatur während der Digestion und ist auch das Bleichen etwas umständlicher.

In diesem Falle ist das Bleichen mit Chlorgas vorzuziehen und es wird der mit Chlor behandelte und wohl ausgewaschene Stoff in warme Natronlauge eingetragen, welche die röthliche Farbe desselben in ein tiefes Braun verwandelt. Nach dieser Behandlung und nach abermaligem Auswaschen wird endlich die Bleichung in gewöhnlicher Weise mit Chlorkalk vollendet [1]).

Houghton's Verfahren beruht zwar ebenso wie das vorhergehende auf der Anwendung von Natronlauge unter Hochdruck, aber es wird in diesem Falle die Aufschliessung des Holzes auf ökonomischere Weise zu erreichen gesucht, indem Lauge von nur $6^1/_2$ bis 7^0 B., aber unter viel höherem Druck (von 180 bis 190 Pfund Dampfdruck) angewendet wird.

In seiner Patentbeschreibung erwähnt Houghton, dass auch ein geringerer Druck zum Ziel führt, aber die Operation erfordert dann mehr Zeit. Ebenso kann die Natronlauge auf 4^0 B. reducirt werden, vorausgesetzt, dass die Temperatur resp. der Druck entsprechend gesteigert und für längere Zeit unterhalten wird. Als niedrigste Grenze für seine Patentansprüche bezeichnet Houghton einen Dampfdruck von 90 Pfund.

Der Apparat, welchen Houghton für sein Verfahren benutzt, besteht aus einem langen cylindrischen, sehr starken schmiedeeisernen, horizontal liegenden Kessel, auf welchen ein zweiter Kessel von circa

[1]) Es verdient ganz besonders hervorgehoben zu werden, dass die Form, in welcher das Holz der Behandlung mit der kaustischen Lauge unterworfen wird, für das Gelingen des Processes von sehr grosser Bedeutung ist. So hat sich gezeigt, dass Sägespähne und auch Hobelspähne, obgleich werthlose Abfälle, sich nicht mit Vortheil verarbeiten lassen. Erstere saugen die Lauge auf und bilden dann eine dichte Masse, in welcher eine Circulation der Lauge nicht stattfinden kann und mithin eine gleichmässige Erwärmung nicht zu erreichen ist. Hobelspähne haben andererseits den grossen Nachtheil, dass sie zu voluminös sind, und daher die Beschickung eines Digestors zu sehr vermindert wird.

Die für diesen speciellen Zweck construirten Holzschneidemaschinen zerkleinern das Holz in solcher Weise, dass eine grösstmögliche Menge desselben in ein gewisses Volumen gepackt werden kann, ohne dass dadurch die freie Circulation der Lauge während der Operation gehemmt wird.

ein Drittel der Capacität des ersteren und mit diesem durch kurze weite Röhren verbunden, aufsitzt. Das eine Ende des unteren Kessels besteht aus einer convexen Platte mit genau abgedrehtem breiten Rand, welcher abgenommen werden kann, um den Apparat mit Holz zu füllen. Der Verschluss wird mit Schrauben und durch Bleidichtung hergestellt. Die Holzspähne werden ganz in derselben Weise [1]) erzeugt, wie bei dem vorhergehenden Verfahren angegeben wurde, und in cylindrische den Kessel ausfüllenden durchlöcherten eisernen Gehäusen oder Patronen, von welchen eine bestimmte Anzahl in den Kessel gehen, fest eingepackt auf zwei seitlich im Kessel angebrachten Schienen eingeführt. Nachdem der Kessel geschlossen ist, wird die Lauge eingepumpt und der untere Kessel vollständig damit angefüllt. Der obere Kessel dient als Reservoir für den Dampf und zur Aufnahme der durch die Erhitzung sich ausdehnenden Lauge.

Für die Erhitzung des Kessels hatte Houghton ganz besonders die Anwendung des Perkins'schen Systems empfohlen.

Vergleicht man das Houghton'sche Verfahren mit den von Watt und Burgess, so ist ersichtlich, dass dieses, obgleich im Princip dasselbe, darauf ausgeht, die Wirkung einer viel geringeren Menge von Natron unter dreimal höherem Druck in Anwendung zu bringen. Es scheint, dass dieses dadurch veranlasst wurde, dass man von der Idee ausging, bei dem damals noch sehr niedrigen Preise des Natrons in England auf die Wiedergewinnung desselben zu verzichten und daher die nöthige Quantität des Natrons auf ein Minimum zu reduciren.

Dem Festhalten an dieser Idee ist es zuzuschreiben, dass viele Jahre vergingen, ehe dieses Verfahren zur praktischen Ausführung kam. Cylindrische Kessel von geeigneten Dimensionen zu construiren, welche einen derartigen Druck auszuhalten haben, war schon für sich damals keine leichte Sache und ausserdem zeigte sich auch in der Folge, dass das Instandhalten der Perkins'schen Röhren grosse Schwierigkeit hatte und die nöthigen Reparaturen zu häufigen Unterbrechungen Veranlassung gaben.

Auf der Conemill bei Lydney in England, wo dieser Process vor 9 Jahren zuerst ausgeführt wurde, hatte der untere Kessel oder Digestor eine Länge von 32 Fuss und einen Durchmesser von 3 Fuss 9 Zoll, gross genug um 30 Ctr. Holz und 1250 Gallonen Lauge aufzunehmen. Das Perkins'sche Röhrensystem, welches zur Erhitzung diente, bestand aus etwa zolldicken besonders starken gezogenen eisernen Röhren, wie sie für diese und ähnliche Zwecke angefertigt werden. Von dem in einiger Entfernung stehenden Ofen kommend, mündeten zwei solcher Röhren unter der Mitte des Kessels ein und bedeckten, dicht an der

[1]) W. Lee hat 1869 eine für diesen Zweck besonders construirte und vielfach verbesserte Holzschneidemaschine patentirt. Mech. Mag. 1871, 12. Polyt. Centralbl. 1872, 710. Wagn. Jahresber. 1872, 736.

inneren Kesselwand liegend, hin- und herlaufend, die eine die vordere, die andere die hintere untere Hälfte des Kessels, die Enden der Röhren mündeten an derselben Stelle aus, um das Wasser nach dem Ofen zurückzuführen. Es bestand sonach der Erhitzungsapparat aus zwei endlosen geschlossenen Röhren, von welchen der grössere Theil im Kessel, der kleinere spiralförmig gewunden im Ofen lag. Die beiden Röhren hatten eine Gesammtlänge von circa 600 Fuss und es wurde das Wasser in denselben auf einen Druck bis zu 600, ja sogar 800 Pfund erhitzt.

Die Operation dauerte nach diesem Verfahren 7 bis 8 Stunden, und nach der Beendigung liess man durch allmäliges Oeffnen des Ventils den Dampf aus dem oberen Kessel entweichen, und schliesslich die Lauge in eine Cisterne abfliessen. Das angeschraubte Ende des Kessels wurde nun abgenommen, die Gehäuse herausgezogen, der darin enthaltene Holzstoff entleert und in der Waschmaschine rein gewaschen.

Das nach dieser Methode mit Natronlauge behandelte Holz ist in eine weiche Masse verwandelt, welche in dem Zustand, wie sie aus dem Kessel kommt, zum Theil noch die Form der Holzspähne zeigt, aber im Wasser sich leicht zu einen homogenen Papierprei von hellbraungelber Farbe zerrühren lässt. Ein eigentliches Mahlen im Holländer erfordert auch dieser Holzstoff nicht, und lässt sich das Bleichen ohne Schwierigkeit in der üblichen Weise ausführen.

Die in neuerer Zeit an anderen Orten, in England und besonders in Schweden, durch den Ingenieur W. Lee ausgeführten Apparate dieser Art wurden auf directe Feuerung eingerichtet.

Man will die Beobachtung gemacht haben, dass es sich in den horizontalen Kesseln zuweilen ereignet, dass die Aufschliessung des Holzes an Stellen unvollständig bleibt, was sich besonders durch das Auftreten noch harter und tiefbraun fast schwarz gefärbter Holztheile bemerklich macht. Es ist leicht einzusehen, dass in solchen Fällen der resultirende Holzstoff für bessere Zwecke ganz unbrauchbar wird. Man hat diesen Uebelstand der mangelhaften Circulation der Lauge zugeschrieben.

Um diesem Uebelstand zu begegnen hat G. Sinclair [1]) einen verticalen Apparat patentirt, welcher aber im Wesentlichen dieselbe Construction hat wie jene, welche in Royers Ford und Manayunk schon seit längerer Zeit in Gebrauch sind. Es wurde eine ziemliche Anzahl solcher Sinclair'schen Apparate in England in Betrieb gesetzt, und es sollen dieselben ganz befriedigende Resultate liefern.

Diese aufrechtstehenden Kessel enthalten im Inneren, ganz ebenso wie die beschriebenen amerikanischen, ein durchlöchertes Gehäuse, welches, an der inneren Wand des Kessels befestigt, ringsum einen

1) Engl. Patent 1869, 3193.

freien Raum von circa 2 Zoll einnimmt. Weiter aber ist in dem inneren Raum eine ebenfalls durchlöcherte unten geschlossene Röhre von circa 5 bis 6 Zoll Durchmesser so eingesetzt, dass das obere offene Ende derselben nach der Füllung des Kessels von Lauge bedeckt wird. Der so gebildete ringförmige Raum nimmt die Holzspähne auf und es gestattet diese Einrichtung, dass die durch die Kesselwand zugeführte Wärme zunächst von der äusseren Schicht der Lauge aufgenommen wird, welche sich in dem Raume zwischen der Kesselwand und dem durchlöcherten Gehäuse befindet, und dadurch in die Höhe steigend eine lebhafte Circulation veranlasst, welche mittelst der inneren durchlöcherten Röhre durch die ganze Holzmasse vertheilt wird.

Um die möglichst vollständige Anfüllung des Apparats zuzulassen, ist derselbe oben seitwärts mit einem kugelförmigen Dampfreservoir in Verbindung gesetzt. Die Füllung geschieht in diesem Falle von oben und die Entleerung unten durch ein weites mit Bleidichtung verschlossenes Rohr. Diese verticalen Kessel werden gewöhnlich in kleinern Dimensionen als die horizontal liegenden ausgeführt und fassen circa 1000 Kg Holz.

Sinclair bringt zwar in seiner Patentbeschreibung auch die Erhitzung seiner Kessel durch ein dieselben umgebendes Dampfgehäuse in Vorschlag, allein es scheint, dass man in der Praxis sich nun allgemein für die Erhitzung durch directe Feuerung entschieden hat. Der Hauptübelstand, welchen diese letztere Einrichtung mit sich bringt, ist der, dass das Mauerwerk des Ofens, welches den Apparat umgiebt, die Wärme lange zurückhält und dadurch bei der nothwendigen Abkühlung vor der Entleerung ein ziemlicher Zeitverlust verursacht wird.

Die früher herrschende Meinung, dass das Perkins'sche Erhitzungssystem eine grössere Sicherheit gewährt, hat sich durch die Erfahrung nicht bestätigt, und gab in aller Wahrscheinlichkeit diese Einrichtung die Veranlassung zu der zerstörenden Explosion des einen Kessels in Conemill [1]). Da man mit Bestimmtheit weiss, dass der Druck im Kessel wenige Minuten vor der Explosion kaum 150 Pfund erreicht hatte, so glaubt man, dass das Bersten einer der Perkins'schen Röhren wahrscheinlich die Veranlassung zu der Explosion gegeben habe.

Die Umstände brachten es mit sich, dass man in Amerika die Wiedergewinnung des Natrons von Anfang an als ein Hauptelement des Verfahrens betrachtete, und daher sich nicht gezwungen sah, die in Anwendung gebrachte Menge desselben auf ein Minimum zu reduciren. Dieser Umstand erleichtert sehr wesentlich die Ausführung des Processes, weil er gestattet, bei dem verhältnissmässig niedrigen Druck von 60 bis 80 Pfund Druck zu arbeiten.

In Europa scheinen trotz mehrfacher Mittheilungen über die ameri-

[1]) 16. Juni 1873.

kanischen Holzstofffabriken diese wichtigen Thatsachen unbekannt oder unbeachtet geblieben zu sein, und indem man vielmehr dem Beispiele Houghton's folgte, verblieb man lange in der Meinung befangen, dass der unbequem hohe Druck, welchen dessen Verfahren nöthig macht, überhaupt nicht umgangen werden könnte.

In der Folge kam man allerdings bald zu der Ueberzeugung, dass ohne Wiedergewinnung des Natrons die Darstellung des chemischen Holzstoffs viel zu kostspielig wird. Indem man dem Beispiele der Esparto und Strohstofffabriken folgt, werden nun allgemein die braunen alkalischen Laugen eingedampft und der calcinirte Rückstand zur Darstellung von Natron wieder verwerthet. Da nun diese Operation auch für die Fabrikation des chemischen Holzstoffs von der grössten Bedeutung geworden, so beschäftigt man sich vielfach damit, dieselbe zu vervollkommnen, und es wurde zu diesem Zweck bereits eine grössere Anzahl von Einrichtungen in Vorschlag gebracht, welche hauptsächlich darauf hinausgehen, das Verdampfen des Wassers auf möglichst ökonomische Weise zu erzielen.

Man hat auch mehrfach versucht, das immerhin kostspielige und unbequeme Eindampfen und Verbrennen der braunen Lauge ganz zu umgehen und dieselben auf andere Weise für die Wiederverwendung tauglich zu machen. In dieser Beziehung soll besonders ein von Tessié du Motay [1]) vorgeschlagenes Verfahren kurz erwähnt werden, weil dasselbe seiner Zeit unter so vielversprechenden Verheissungen in die Oeffentlichkeit gebracht wurde, und in Verbindung mit dem Houghton'schen Process in grossartiger Weise durch die Gesellschaft „La Cellulose“ in Frankreich und Oesterreich ausgebeutet werden sollte.

Tessié du Motay will das Eindampfen etc. umgehen, indem er die braune Lauge mit Kohlensäure sättigt, wodurch die Harzsäuren gefällt und durch nachheriges Erwärmen der Lauge in consistenter Form abgeschieden und so entfernt werden. Hierauf soll die Lauge durch Behandeln mit Kalkhydrat causticirt und durch Zusatz einer geringen Menge von Bariumhydrat die letzte Spur der noch vorhandenen Harzsäuren niedergeschlagen werden.

Statt des Baryts kann auch Schwefelnatrium angewendet werden, und zwar wird dieses zugesetzt, nachdem die Hauptmenge des Harzes durch die Kohlensäure entfernt ist. Durch nun fortgesetztes Einleiten von Kohlensäure soll das Schwefelnatrium zersetzt und so derselbe Zweck wie bei der Anwendung von Baryt erreicht werden. Anstatt der freien Kohlensäure sollen endlich auch die löslichen Bicarbonate des Kalks, der Magnesia oder des Baryts angewendet werden können.

Es gelingt allerdings durch längeres Einleiten von Kohlensäure aus den braunen Laugen einen je nach der Art des verarbeiteten Hol-

[1]) Engl. Patent 1871, Nro. 1725.

zes, der Menge des angewandten Natrons und der Operationstemperatur einen mehr oder weniger beträchtlichen Theil der organischen Bestandtheile abzuscheiden, aber es scheint Tessie du Motay entgangen zu sein, dass weitaus der grössere Theil derselben nicht fällbar ist und daher nothwendigerweise sich nach wenigen Operationen schon in der Lauge so anhäufen muss, dass ein weiterer Gebrauch derselben nicht mehr zulässig ist.

Schon 1861 patentirte H. Lowe in Amerika die Behandlung der braunen Strohlaugen und dergleichen mittelst Kohlensäure, doch scheint man auch dort eine Anwendung von diesem Process nicht gemacht zu haben [1]).

Seit der Einführung der erwähnten Methoden zur Darstellung des chemischen Holzstoffes wurde eine Menge anderer auf demselben Princip beruhender Processe in Vorschlag gebracht, welche aber im Wesentlichen nur als Modificationen derselben anzusehen sind.

So patentirten Wrigley, Bruce und Seitz [2]) ein Verfahren, nach

[1]) Die bei der Einwirkung von kaustischer Natronlauge unter Hochdruck auf Holz, Stroh und dergleichen entstehenden braunen Laugen haben eine sehr complicirte Zusammensetzung und ist eine genaue Untersuchung derselben dadurch erschwert, dass den darin auftretenden organischen Bestandtheilen jene Eigenschaften abgehen, welche für eine scharfe Trennung und Bestimmung derselben erforderlich sind.

Ein Theil der organischen Bestandtheile ist nur lose an das Alkali gebunden und wird dieser theilweise schon durch überschüssige Kohlensäure in der Form eines dunkelbraunen holzartigen Körpers ausgefällt. Aus der mit Kohlensäure behandelten Lauge wird durch Zusatz einer stärkeren Säure weitaus die grössere Menge der gelösten organischen Substanzen als ein dem vorigen ähnlicher Niederschlag ausgefällt, welcher beim Erwärmen sich zusammenzieht und wie der vorige nur theilweise in Alkohol löslich ist. Der in Alkohol unlösliche Theil ist eine in Alkalien lösliche, durch verdünnte Säuren gallertartig fällbare Substanz, welche vielleicht der Reihe der Pectinkörper angehört. In der durch Säure ausgefällten Lauge, welche nun ziemlich farblos erscheint, ist neben mehreren anderen Körpern eine gummiartige Substanz und eine beträchtliche Menge durch Aether ausziehbarer syrupartiger Säuren enthalten. Eine derselben hat Aehnlichkeit mit der Dextronsäure; bis jetzt konnte aber nur das Zinksalz im krystallisirten Zustande erhalten werden. Ausserdem enthält die braune Lauge eine geringe Menge flüchtiger Säuren der Essigsäurereihe und eine beträchtliche Menge Kohlensäure.

Wird bei der Digestion des Holzes eine unzureichende Menge Alkali angewandt oder die Temperatur zu sehr erhöht, so wird durch die sich bildende Kohlensäure ein Theil der weniger löslichen Bestandtheile auf die Holzfaser niedergeschlagen und diese dadurch dunkel gefärbt.

Beim Eindampfen der braunen Laugen scheiden sich sehr bald unlösliche Häute ab, welche sich am Boden festsetzen und heftiges Stossen verursachen. Aus diesem Grunde müssen diese Laugen nach einer gewissen Concentration, durch auf die Oberfläche derselben wirkende Feuergase weiter eingedampft werden.

[2]) Wrigley, Bruce und Seitz, Engl. Patent 1870, Nro. 3148.

welchem aus dem in einen Kessel eingeschlossenen Holz zunächst die Luft ausgepumpt und dann die Natronlauge eingepumpt wird, um dadurch das Eindringen der Lauge in die Holzsubstanz zu erleichtern. Der Kessel wird dann von aussen entsprechend erwärmt, um die Operation zu vollenden.

Blyth und Southby[1]) tränken das Holz mit der Natronlauge und nachdem der Ueberschuss derselben abgezogen, wird die Masse mit Anwendung von Dampfdruck erhitzt.

Ganz ähnlich ist der Vorschlag von V. E. Keegan. Nach diesem wird das Holz in der Form $^1/_2$ Zoll dicker und 12 Zoll langer Stücke unter bedeutendem Drucke mit concentrirter Alkalilauge von 20^0 (?) oder mit Säure (?) getränkt und dann in dem rotirenden, mit Dampfgehäuse umgebenen Kessel auf 150^0 C. erhitzt.

J. A. Lee patentirte neuerdings eine Methode in England[2]), nach welcher vor dem Beginn der Digestion der Holzspähne mit Natronlauge der Kessel luftleer gemacht wird, um so das Eindringen der Lauge in die Holzsubstanzfaser zu beschleunigen. Die einmal benutzte Lauge wird dann mit Essigsäure versetzt, um das Harz etc. abzuscheiden und dann wieder benutzt.

Es ist bis jetzt nicht bekannt geworden, ob man die angeblichen Vortheile dieser neueren Methoden erprobt hat.

Als weitaus das wichtigste von allen in neuerer Zeit aufgetauchten Verfahren ist unstreitig das von Albert Ungerer 1872 patentirte zu betrachten. Es lässt dieses auf den ersten Blick erkennen, dass es auf einer richtigen Erkenntniss des Gegenstandes basirt ist und darnach strebt, den von der Theorie angezeigten Weg möglichst genau zu verfolgen.

Es stützt sich diese Methode lediglich auf die möglichst rationelle Ausnutzung des Alkalis, wodurch erzielt wird, dass mit einer verhältnissmässig schwachen Lauge, 2 bis 3 p. C. Natron enthaltend, Laubhölzer bei 60 Pfd. Dampfdruck und Nadelhölzer mit Lauge von 3 bis 4 p. C. bei 90 Pfd. Dampfdruck in 5 bis 6 Stunden schon vollständig aufgeschlossen werden.

Es ereignet sich besonders bei jenem Verfahren, bei welchem man die Wirkung einer möglichst geringen Menge von Alkali durch entsprechend höhere Temperatur compensirt, dass gewisse in der Lauge gelöste Substanzen, welche sich bei höherer Temperatur in braune humusartige Körper verwandeln, ausgeschieden werden und sich auf der Faser niederschlagen. Ferner tritt bei der üblichen Methode der Umstand ein, dass mit der fortschreitenden Einwirkung der Natronlauge diese mehr und mehr neutralisirt wird, so dass die resistenteren

[1]) Blyth und Southby, Engl. Patent 1872, Nro. 2417. Lee, Engl. Patent Nro. 695, 1873.

Bestandtheile des Holzgewebes, welche durch die Operation entfernt werden sollen, nur dadurch in Lösung gebracht werden können, dass die abgeschwächte Wirkung der Lauge durch eine entsprechende sehr bedeutende Steigerung der Temperatur resp. des Druckes unterstützt wird.

Diese lästigen Uebelstände sucht nun Ungerer dadurch aufzuheben, dass die Extraction der aus dem Holzgewebe zu entfernenden Intercellular- und incrustirenden Substanzen gleichsam durch einen systematischen Auslaugungsprocess bewerkstelligt wird. Um dieses auszuführen wird die Wirkung auf den Inhalt einer Reihe mit einander in Verbindung stehender Digestoren in der Art vertheilt, dass die Lauge mit dem Maximum der Operationstemperatur, in den ersten Kessel oder Digestor eintretend, nach einem gewissen Zeitraum in den nächsten übergeführt wird, wo sie unter entsprechend niedrigerer Temperatur wirkt, bis sie endlich im letzten Digestor bei wenig erhöheter Temperatur mit den am leichtesten löslichen Bestandtheilen des Holzes vollends gesättigt und dann abgelassen wird.

Leider setzt dieses Verfahren einen sehr complicirten und daher auch kostspieligen Apparat voraus, und es ist wohl nur allein diesem Umstand zuzuschreiben, dass dasselbe in der Praxis bis jetzt noch nicht zur Ausführung gekommen ist und daher der technische Werth dieser Methode noch nicht mit Sicherheit beurtheilt werden kann. Nichtsdestoweniger soll der Versuch gemacht werden, diesen vielversprechenden Process etwas ausführlicher zu beschreiben, obgleich dieses ohne Zeichnung des Apparates nur unvollständig geschehen kann.

Der von A. Ungerer in seinem oben angeführten Patent beschriebene Apparat besteht aus neun aufrechtstehenden, oben mit Deckeln verschliessbaren eisernen Kesseln, welche, da der Process ein continuirlicher ist, möglichst nahe an einander, am besten im Hufeisenform, aufgestellt sind. Diese Kessel oder Digestoren, in welchen das zerkleinerte Holz mit Natronlauge behandelt wird, sind durch Röhren und Hähne derartig mit einander in Verbindung gebracht, dass nach Belieben der flüssige Inhalt jedes einzelnen Digestors durch den obwaltenden Druck in den nächsten übergetrieben werden kann, indem die Flüssigkeit unten austretend in einer Röhre aufsteigt und in den nächsten Kessel oben seitlich einmündet. Mit sämmtlichen Kesseln stehen zwei Röhrensysteme in Communication, von welchen das eine aus einem besondern Kessel die auf 90 Pfd. Dampfdruck erhitzte Natronlauge, die andere mittelst einer Druckpumpe kaltes Wasser oben in die Kessel zuführt. Jeder Kessel kann durch angebrachte Hähne für sich abgeschlossen werden, wodurch die Möglichkeit gegeben ist, den Druck in denselben nach Belieben zu reguliren, indem nöthigen Falls durch die unter den Kesseln angebrachten Feuerungen die Temperatur auf die richtige Höhe gebracht wird. Die Kessel sind mit schlechten Wärmeleitern umge-

ben und mit Manometern versehen, ausserdem sind unten an den Kesseln Ablaufhähne angebracht, um nach Beendigung der Operation das Waschwasser oder die ausgenutzte Lauge entleeren zu können.

Die Operation wird nun so geleitet, dass immer in fünf Kesseln die Einwirkung der Natronlauge auf das zerkleinerte Holz vor sich geht, während in drei anderen der fertige Inhalt gewaschen und ein anderer für die Fortsetzung der Operation mit Holz gefüllt bereit gehalten wird. Bezeichnet man nun der leichteren Beschreibung halber die Kessel der Reihe nach mit fortlaufenden Zahlen und nimmt man an, dass die Operation in vollem Gange sei, so stehen der erste, zweite und dritte Kessel, deren Inhalt bereits fertig ist, unter Waschwasser, während in dem nächstfolgenden vierten Kessel die Lauge im letzten Stadium unter dem höchsten Operationsdruck von 90 Pfd. die Digestion des Holzes vollendet. Im fünften wirkt die vorher aus dem vierten Kessel übergeführte Lauge unter entsprechend niedrigerem Druck. Im sechsten Kessel wirkt die mit dem Inhalt des vierten und fünften Kessels in Berührung gewesene Lauge unter noch niedrigerem Druck und so fort bis im achten Kessel die Lauge, welche bereits die vier vorhergehenden Kessel passirt hat, unter einem Dampfdruck von nur 15 bis 20 Pfd. auf das frische Holz einwirkt.

Ist nun nach einer gewissen Zeit der Inhalt des vierten Kessels fertig, so wird durch Umstellung der Hähne die Communication zwischen den acht thätigen Kesseln hergestellt und am achten der Ablaufhahn geöffnet, indem gleichzeitig in den ersten Kessel so viel Wasser eingepumpt wird als nöthig ist, um die in demselben bereits vorhandene Menge von oben nach unten in den nächsten Kessel zu treiben und durch die übrigen Kessel wirkend ein gleiches Volumen der nun ausgenutzten Lauge aus dem achten Kessel verdrängt. Auf diese Weise ist nun die Lauge des vierten Kessels in den fünften gelangt und nachdem sie hier nach Verschluss der Hähne genügend lange gewirkt hat, wird sie nach abermaliger Umstellung der Hähne durch frische Lauge, aus dem Laugenreservoir kommend, in ganz derselben Weise verdrängt, wie dieses bei der Einführung des Wassers geschehen ist und nun durch die am achten Kessel austretende Lauge der neunte Kessel angefüllt und in Thätigkeit gesetzt. Nachdem der erste Kessel mit 3 Volumen Wasser gewaschen, wird er entleert und mit Holz gefüllt, um wieder durch Verbindung mit dem neunten Kessel in Thätigkeit gesetzt zu werden, sobald der Inhalt des fünften Kessels fertig ist. So wird ein Kessel nach dem anderen entleert und wieder mit Holz gefüllt von Neuem in die Operationsreihe eingeführt.

Der aus den Kesseln entleerte Holzstoff wird in einer Waschmaschine vollends von aller noch anhängenden Lauge befreit, wodurch er auch zugleich so vollständig zerrührt wird, dass er einer weiteren mechanischen Behandlung nicht bedarf. Da er nur wenig gefärbt ist,

so ist er für viele Zwecke ohne vorhergehendes Bleichen verwendbar. Um aber einen vollständig weissen Papierstoff zu erhalten, verfährt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man denselben mit einer Lösung von 3 bis 4 Thln. Chlorkalk auf 100 Thle. trocknen Stoff behandelt. Hierdurch wird der anhängende Farbstoff in Alkalien löslich gemacht und mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem oder kaustischem Natron entfernt. Ein zweites Behandeln mit einer Lösung von $^1/_2$ p. C. Chlorkalk genügt dann, um den Holzstoff vollständig farblos zu erhalten.

Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, dass auch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlor oder Königswasser, unter gewissen Umständen die Holzsubstanz und andere ähnliche Pflanzengewebe in der Weise zerlegen, dass sie die incrustirenden Substanzen auflösen und die resistentere Cellulose zurücklassen, also in ganz analoger Art wie die Alkalien wirken.

Diese Thatsache ist in der Technik nicht unbeachtet geblieben und hat man wiederholt versucht, dieselbe in der Praxis zur Anwendung zu bringen.

Schon 1852 liessen sich Coupier & Mellier[1]) ein Verfahren für die Darstellung von Papierstoff aus Holz in England patentiren, welches auf der Anwendung von Salpetersäure beruhte.

Später nahmen Barre & Blondel[2]) denselben Gegenstand auf und wird von diesen in der ausführlichen Patentbeschreibung angegeben, dass für Holz 50 p. C. Salpetersäure von 36° B. hinreichen, um dasselbe durch 24stündige Maceration in eine weiche faserige Masse zu verwandeln. Diese soll nach Zusatz von etwas Wasser einige Stunden in emaillirten eisernen Gefässen gekocht, dann ausgewaschen, mit kohlensaurer Natronlösung behandelt, nochmals ausgewaschen und endlich mit Chlorkalk gebleicht werden. Obgleich das so erzeugte Product nach Angabe der Patentträger viel billiger als die gebräuchlichen Papierstoffe sich herstellen und die Qualität nichts zu wünschen übrig lässt, so scheint doch dieses Verfahren einen praktischen Erfolg nicht gehabt zu haben. Es ist wohl die Vermuthung gerechtfertigt, dass die Kosten der Salpetersäure die Rentabilität dieses Verfahrens unmöglich machten.

Im Jahre 1865 patentirten dann Orioli, Fredet & Matussière die Anwendung des Königswassers zu dem gleichen Zwecke und hat dieses Verfahren einiges Interesse gewonnen dadurch, dass es eine Zeit lang zu Pontcharra bei Grenoble wirklich im Grossen ausgeführt wurde.

Nach der von Payen[3]) gegebenen ausführlichen Beschreibung

1) Coupier und Mellier, Engl. Patent 1852, Nro. 13 979. 2) Barre und Blondel, Engl. Patent 1861, Nro. 391. 3) Payen, Compt. rend. LXIV, 1167. Dingl. pol. J. CLXXXV, 308.

wurden je 100 Thle. des in Scheiben von 5 mm Dicke geschnittenen Holzes mit warmem verdünnten Königswasser behandelt, welches aus 4 Thln. Salpetersäure, 6 Thln. Salzsäure und 250 Thln. Wasser zusammengesetzt war. Das durch die erfolgte Lösung des grössten Theils der incrustirenden Substanzen erweichte Holz wurde dann gewaschen und mit Natronlauge oder Ammoniak im verschlossenen Kessel ausgezogen. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Feinmahlen und endlichem Bleichen mit Chlorkalk lieferte diese Methode einen reinen weissen Papierstoff von vortrefflicher Qualität.

Später wurden von Z. Orioli[1]) selbst Mittheilungen über dieses Verfahren gemacht, nach welchem die Holzscheiben 24 Stunden in Berührung mit Königswasser blieben, welches aus 80 Thln. Salzsäure und 20 Thln. Salpetersäure bestand. Nach dem Waschen wurde die Masse mit einer Lauge behandelt, welche 10 p. C. des angewandten Holzes an Natron enthielt, dann mit Wasser gewaschen und endlich mit einer Lösung von (10 p. C. des Holzes) Chlorkalk gebleicht. Mit einem Aufwande von 40 p. C. Königswasser für je 100 Holzstoff sollen so 50 p. C. des angewandten Holzes an reiner Faser erhalten worden sein.

Trotz des überaus günstigen Berichtes von Payen wurde dieses Verfahren nach kurzer Zeit wieder aufgegeben, angeblich, weil die sich entwickelnden Dämpfe die Gesundheit der Arbeiter beeinträchtigten und ausserdem weil es nicht gelingen wollte, die für diese Operation nöthigen grossen Gefässe aus einem Material herzustellen, welches der Einwirkung der Säure auf die Dauer Widerstand leisten konnte.

Ein anderes Verfahren, welches seiner Zeit grosses Aufsehen erregte, wurde 1864 von Bachet & Machard[2]) patentirt. Es ging dasselbe darauf hinaus, einen Theil der Holzsubstanz in Glucose resp. Alkohol zu verwandeln und den ungelösten Rückstand auf Papierfaser zu verarbeiten.

Nachdem Pelouze schon 1859 nachgewiesen hatte, dass Cellulose durch Behandlung mit verdünnten Säuren in Glucose umgesetzt wird, machten Bachet & Machard die Beobachtung, dass bei der Behandlung von Holzsubstanz in gleicher Weise ein Theil der incrustirenden Substanz und besonders auch die sogenannte schwammige (?) Cellulose in Glucose übergeführt und dadurch die rückständige Holzmasse für die weitere Verarbeitung auf Papierfaser ganz besonders geeignet gemacht wurde.

Zu St. Tripon, Vizille bei Grenoble und Bex in der Schweiz wurde dieser Processs längere Zeit im Grossen ausgeführt und dabei in folgender Weise verfahren.

In grossen hölzernen Bottichen wurden 200 Kg Holz in der Form

[1]) Orioli, Bull. d. l. Soc. industr. d. Mulhouse 1869. [2]) Bachet und Machard, Engl. Patent 1864. S. auch Anmerkung S. 10.

dünner Scheiben mit 80 Hl Wasser und 800 Kg Salzsäure durch eingeleiteten Dampf 12 Stunden lang zum Kochen erhitzt. Die abgezogene Flüssigkeit, welche 20 p. C. der angewandten trockenen Holzsubstanz an Glucose enthielt, wurde bis zu 99 p. C. mit kohlensaurem Kalk gesättigt und durch Hefenzusatz bei 22 bis 25 in Gährung versetzt, und aus der vergohrenen Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt. Der ausgewaschene Holzrückstand wurde unter verticalen Mühlsteinen zerquetscht, im Holländer fein gemahlen und so ein graulich gefärbtes für Packpapiere und dergleichen geeignetes, Papierzeug erhalten [1]).

Um aus diesem weissen Stoff zu erzeugen, wurde derselbe nach vorgängigem Bleichen mit Chlorgas mit Natronlauge ausgezogen und schliesslich durch Chlorkalklösung im Feinzeugholländer fertig gebleicht.

1 cbm (370 Kg) Holz auf diese Weise verarbeitet, lieferte 100 bis 120 Kg schwach rothbraun gefärbten Holzstoff, dessen vollkommenes Bleichen einen Verlust von circa 30 p. C. verursacht.

Auch dieses Verfahren hatte keine Lebensfähigkeit und es ist wohl nicht schwierig, sich dieses zu erklären. Sämmtliche angeführten Methoden, welche auf der Anwendung von Säuren beruhen, leiden an denselben Uebelständen. Die verhältnissmässig lange Zeit, welche erforderlich ist, um die Wirkung der Säure auszunutzen, ist für sich schon ein ungünstiger Umstand, und abgesehen davon, dass die angewandte Säure vollständig verloren geht, bleibt die Zerfaserung des Holzgewebes immer noch eine unvollständige. Es ist daher eine weitere mechanische Behandlung erforderlich, um diese zu vollenden. Ferner hat selbst das mit Königswasser behandelte Holz nur einen Theil der incrustirenden Substanzen verloren, und um das nachfolgende Bleichen überhaupt möglich zu machen, muss der Rest derselben durch Natronlauge entfernt werden, was in diesem Falle allerdings leichter von statten geht, da durch die Einwirkung des Chlors diese in einen Zustand übergeführt wurden, in welchem sie leichter löslich sind. Bei dem Verfahren von Bachet & Machard bleibt sogar der grösste Theil der incrustirenden Substanzen unverändert und erst durch die Behandlung des mit Salzsäure ausgekochten Holzrückstandes mit Chlorgas werden diese so verändert, dass sie bei der nachfolgenden Behandlung mit Natronlauge in Lösung gebracht werden können.

Die schon mehrfach aufgetauchte Idee das Holz durch beginnende Fäulniss oder durch den Wasserröstprocess für die Herstellung von Papierstoff aufzubereiten, wurde vor einigen Jahren von A. Matthiessen [2]) wieder aufgenommen und bearbeitet. Diese Versuche haben ergeben, dass durch Anwendung einer Art Wasserröste und nachfol-

1) Payen, Wagn. Jahresber. 1867. 2) Matthiessen, Engl. Patent 1868, Nro. 3758.

gende Behandlung mit verdünnter Natronlauge ohne Druck Papierstoff von sehr guter Qualität erzeugt werden kann. Die praktische Ausführung dieser überaus einfach erscheinenden Methode ist aber mit Schwierigkeiten behaftet, welche sich einer Anwendung im Grossen entgegenstellen. Das Gelingen des Processes setzt eine möglichst grosse Oberfläche des Holzes voraus und hatte sich als die passendste Form des Holzes die der dünnen und schmalen Hobelspähne erwiesen, welche für diesen Zweck durch eine besonders construirte Vorrichtung erzeugt wurden. Abgesehen von der nicht geringen mechanischen Kraft, welche die Zertheilung des Holzes beansprucht, ist es besonders das ungeheure Volumen, welche diese Hobelspähne einnehmen und die entsprechend grossen Behälter, welche für den Röstprocess erforderlich sind, die ein fast unüberwindliches Hinderniss bilden; ausserdem stellt die lange und unbestimmte Zeit, welche der Röstprocess selbst in der Sommerzeit erheischt, die Möglichkeit eines geregelten Betriebes überhaupt in Frage.

Um noch ein Beispiel zu geben, in welch verschiedenartiger Richtung bereits versucht wurde, das grosse Problem der chemischen Zerfaserung des Holzes zu lösen, soll hier noch erwähnt werden, dass W. Adamson sich 1871 in Amerika ein Verfahren patentiren liess, welches darin besteht, das zerkleinerte Holz durch Extraction mit leichtflüssigen Kohlenwasserstoffen aufzubereiten. Adamson geht dabei offenbar von der originellen Ansicht aus, dass die harzigen Substanzen das eigentliche Bindemittel der Zellen im Holzgewebe bilden.

In Anbetracht, dass weder die Intercellularsubstanzen noch die incrustirenden Substanzen von den Kohlenwasserstoffen afficirt werden, ist es schwierig, einzusehen, wie dieses Verfahren seinen angeblichen Zweck erreichen soll.

Die mikroskopischen Untersuchungen des chemischen Holzstoffes von Wiesner[1]) haben ergeben, dass die histologischen Elemente des Holzes in demselben völlig isolirt sind, nur hin und wieder haften noch 2 bis 3 Holzzellen an einander. Die Fasern zeigen eine Länge von 2 bis 6 mm, welche der Länge der Holzzellen entspricht und ist von dem Markstrahlengewebe fast nichts mehr vorhanden. Die Holzzellen selbst sind der Länge nach wohl gut erhalten, aber fast immer etwas gequetscht und seitlich zusammengedrückt und erscheinen zuweilen korkzieherartig gedreht wie Baumwollenfasern, zuweilen in Folge von Quetschung breiter als die der unveränderten Holzzellen. Der aus den Nadelhölzern dargestellte Holzstoff ist durch die getüpfelten Zellen charakterisirt, während bei dem der Laubhölzer, durch die Anwesenheit der Gefässe, die Abstammung erkennbar ist.

Obgleich nun bei den Papierfasern nur die langgestreckten faserigen Zellen für die Güte derselben maassgebend sind, so ist doch die

[1]) Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, 457.

Gegenwart der im Holzgewebe vorkommenden anderen Zellenformen nicht nachtheilig, da sie einestheils in verhältnissmässig geringer Menge und anderentheils ziemlich dickwandig auftreten.

Bei der Bereitung des chemischen Holzstoffes ist es ebenso wichtig als bei der des Strohstoffes und anderer ähnlicher Papiermaterialien, dass die Faser in vollkommen reinem Zustande abgeschieden wird; denn wie schon in der Einleitung, gelegentlich der Besprechung der incrustirenden Substanzen, hervorgehoben wurde, ist es nicht statthaft, dass Reste dieser letzteren in der Zellenmembran zurückbleiben, wenn es in der Absicht liegt, vollkommen gebleichten und überhaupt fehlerfreien Papierstoff zu erzeugen. Da es sich also bei diesen technischen Processen in Wirklichkeit um die Gewinnung der im Holze enthaltenen Cellulose in fast chemisch reinem Zustande handelt, so ist für die Beurtheilung der zur Anwendung gebrachten Methoden der Cellulosegehalt der betreffenden Holzarten ein wichtiges Element.

Nach den analytischen Bestimmungen der Cellulose, welche von Franz Schulze[1]) nach seiner bekannten Methode ausgeführt wurden, ergiebt sich der Gehalt in den untersuchten Holzarten wie folgt:

Kiefernholz	=	58·01
Acacienholz	=	52·94
Buchenholz	=	48·41
Erlenholz	=	47·97
Steineichenholz	=	45·88

Die Analysen einer Anzahl von Holzarten, bei welchen die Cellulose nach der Seite 27 beschriebenen Methode unter Anwendung von Bromwasser abgeschieden wurde, lieferten dem Verfasser folgende Resultate:

1) Schulze, Knop's Agriculturchem. 292.

Holzarten	Wasser	Wasser-extract	Harz	Cellulose	Incrust. Substanzen
Birken	12·48	2·65	1·14	55·52	28·21
Buchen	12·57	2·41	0·41	45·47	39·14
Buchsbaum	12·90	2·63	0·63	48·14	35·70
Ebenholz	9·40	9·99	2·54	29·99	48·08
Eichen	13·12	12·20	0·91	39·47	34·30
Erlen	10·70	2·48	0·87	54·62	31·33
Guajak	10·88	6·06	15·63	32·22	35·21
Linden	10·10	3·56	3·93	53·09	29·32
Kastanien	12·03	5·41	1·10	52·64	28·82
Kiefern	12·87	4·05	1·63	53·27	28·18
Mahagoni	12·39	9·91	1·02	49·07	27·61
Pappel (Schwarz-) . .	12·10	2·88	1·37	62·77	20·88
Tannen	13·87	1·26	0·97	56·99	26·91
Teak	11·05	3·93	3·74	43·12	38·16
Weiden	11·66	2·65	1·23	55·72	28·74

Aus den über Bachet & Machard's Verfahren gemachten Angaben geht hervor, dass dasselbe 25 bis 30 p. C. Ausbeute liefert.

Nach Mittheilungen von H. Burgess liefert das amerikanische Verfahren 27 bis 28 p. C. des frischen und 30 p. C. des gelagerten lufttrocknen Tulpenbaumholzes.

In Conemill wurden mit Houghton's Process aus Kiefernholz ebenfalls 28 bis 33 p. C. erhalten.

Eine auffallend grössere Ausbeute erzielte aber Z. Orioli mit seinem Verfahren, welches nach seiner Angabe 50 p. C. lieferte.

In einem Artikel über chemischen Holzstoff in der Deutschen Industriezeitung [1]) findet sich angegeben, dass mit Tessie du Motay's (Houghton's) Process 40 p. C. und endlich mit einem ganz unbekannt gebliebenen Verfahren von A. Prinz sogar 60 p. C. gebleichter Holzstoff erhalten werden sollen.

Charles M. Cresson in Philadelphia [2]), welcher sich vielfach mit diesem Gegenstand beschäftigte, hat gelegentlich eines Processes, welcher in Amerika wegen Verletzung des Watt & Burgess'schen und des Mellier'schen (Stroh) Patentes geführt wurde, eine grosse Anzahl von

[1]) Deutsche Industrieztg. 1872, 194. [2]) Carl Hofmann, Treatise of the Manufacture of paper 303, 1873.

amerikanischen Holzarten auf experimentellem Wege mit Nachahmung des Watt & Burgess'schen Processes auf die Ausbeute an Papierfaser untersucht und folgende Resultate erhalten:

Hemlock-Kiefer . .	45·0	Tanne	32·
Wallnuss	42·	Mahagoni . . .	29·
Birke	40·	Kastanie	25·1
Tulpenbaum . . .	37·	Zuckerahorn . .	21·2
„ „ frisch .	30·	Eiche	20·6
Gelbe Kiefer . . .	36·5	Esche	20·6
Buchsbaum . . .	33·6	Guajac	15·8
Weisse Kiefer . .	33·2	Ebenholz . . .	14·5

Vergleicht man die Resultate dieser Versuche mit dem in der oben angeführten Tabelle gegebenen Cellulosegehalte der betreffenden Holzarten, so wird ersichtlich, dass bei der Behandlung des Holzes mit Natronlauge unter erhöhter Temperatur und Druck ein verhältnissmässig grosser Theil der Cellulose gelöst wird und so verloren geht.

Die Industrie der Bereitung von Papierfaser aus Holz und ähnlichen Materialien auf chemischem Wege ist noch zu neu, um über den wirklichen Erfolg derselben ein sicheres Urtheil fällen zu können. Wenn einerseits die Möglichkeit nachgewiesen ist, dass auf diesem Wege ein in jeder Beziehung brauchbares Product erzeugt werden kann, so ist doch andererseits nicht zu verkennen, dass die bis jetzt in Anwendung gekommenen Processe umständlich und schwierig in der Ausführung, auch in Betreff der Ausbeute noch Vieles zu wünschen übrig lassen.

Vom theoretischen Standpunkte aus ist zu bedauern, dass jene Methoden, welche auf der Anwendung von Oxydationsmitteln beruhen, der grossen Kosten und des Zeitaufwandes halber vorläufig wenigstens nicht rentabel gemacht werden können; denn es unterliegt keinem Zweifel, dass der Process, welcher der quantitativen Bestimmung der Cellulose zu Grunde liegt, wenn er im Grossen ausführbar wäre, sowohl in Betreff der Quantität als der Qualität der resultirenden Faser ein ungleich günstigeres Resultat liefern würde, als durch die jetzt übliche Behandlung mit Alkalilauge erreichbar ist.

Vielleicht dass die weitere Vervollkommnung des Deacon'schen Chlorprocesses es später möglich macht, die Wirkung des Chlors auch in der angedeuteten Weise zu verwerthen.

Die Auszeichnungen für die verschiedenen in der Industrie verwertheten Pflanzenfasern sind unter Gruppe V „Textil- und Bekleidungs-Industrie“ und unter Gruppe XI „Papier-Industrie“ vermerkt.

Stärkemehl-Industrie.

Von Dr. C. Scheibler,

Director des chemischen Laboratoriums des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches.

Die technische Gewinnung des als Pflanzenbestandtheil allgemein verbreiteten Stärkemehls hat in dem letzten Decennium vielfache Verbesserungen erfahren und eine immer grössere Verbreitung gefunden. Auch sind unsere wissenschaftlichen Kenntnisse über die Natur dieses der Cellulose am nächsten stehenden Kohlehydrats von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ vielfach erweitert worden und sollen die hierher zählenden Untersuchungen und Forschungen zunächst Erwähnung finden, ehe die technischen Fortschritte in der Stärkefabrikation zur Besprechung gelangen.

Die neueste und eingehendste Erforschung der Natur der Stärkemehlkörner rührt von W. Nägeli[1]) her, und da derselbe bei seiner Arbeit nothwendig alle früheren zum Theil widerspruchsvollen Angaben Anderer zu prüfen hatte, so erscheint es bei der hohen Wichtigkeit gerade dieser interessanten Arbeit zweckmässig, hier die hauptsächlichsten Thatsachen und Schlüsse aus derselben allen anderweitigen Mittheilungen voranzusetzen.

Nägeli, von dem schon eine frühere Arbeit über diesen Gegenstand vorliegt[2]), zeigte, dass die Stärke, wie wir sie in den Stärkekörnern haben, aus einer Reihe von Modificationen besteht, deren Verhalten er wie folgt schildert:

[1]) Walter Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe (Leipzig bei Engelmann). Auszüge: Ann. Chem. Pharm. CLXXIII, 218; Pol. Centralbl. 1874, 1297; Chem. Centralbl. 1874, 809. [2]) Sitzungsberichte der bayer. Akad. 1863, Heft 3; Chem. Centralbl. 1865, 494.

Wenn man Stärkemehl mit verschiedenen Agentien, insbesondere mit nicht allzu concentrirten mineralischen Säuren, in der Kälte behandelt, so wird bekanntlich der eine sich mit Jod blau färbende Theil, oder, wie der Verfasser ihn der Kürze wegen nennt, die „blaue“ Modification, ausgezogen, indem sie zersetzt in Lösung gebracht wird, während der sich nicht oder gelb färbende Theil, die „gelbe“ Modification, noch mit der Structur der ursprünglichen Körner ungelöst zurückbleibt. Die genannten beiden Modificationen nun sind nicht als scharf getrennte Theile in der Stärke enthalten, sie sind vielmehr durch Uebergänge verbunden, die sich mit Jod violett, roth, rothgelb färben.

Die gelbe Modification ist die widerstandsfähigste im Stärkekorn. Sie ist im Wasser unlöslich und lässt sich auch beim Kochen mit demselben oder bei der Behandlung mit Säuren etc. am schwierigsten verändern; sie ist den festeren Arten der Cellulose eng verwandt oder damit identisch und fast unangreifbar. Selbst nach sehr lange fortgesetzter Einwirkung bleibt ein Theil der Substanz ungelöst. Geschah die Behandlung mit Säuren in der Kälte, so dass die Körner nicht aufquollen, so erkennt man, dass das ungelöst Zurückbleibende, die äussersten Theile, die „Hüllen“ der Stärkekörner sind, welche sich zuletzt wohl auch, wenngleich äusserst langsam, lösen.

Von diesem dichtesten Theile gegen den „blauen“ hin wird die Substanz immer leichter löslich und zersetzbar. Entsprechend wächst auch die Verwandtschaft zu Jod. Ein Gemenge der verschiedenen Modificationen, also z. B. die Kartoffelstärke, färbt sich daher immer zuerst blau, indem die „blaue“ Substanz das Jod für sich in Anspruch nimmt. Tritt nun eine langsame Veränderung ein, so wird zuerst der „blaue“ Theil als der schwächste zersetzt, und es wird nun die nächste Modification sichtbar, welche dann ihrerseits verschwindet, wodurch die folgende deutlich wird etc. Dem entsprechend werden die mit kalter Säure behandelten Stärkekörner durch Jod anfangs blau, später violett, dann roth, schliesslich nur rothgelb und gelb gefärbt.

Die Jodreaction ist daher von grossem Werthe, da sie gewisse Eigenschaften der Substanz kund giebt. Sie scheint um so wichtiger zu sein, weil sie bei richtiger Ausführung (wie sie in dem Originalbericht vom Verfasser genau angegeben ist) immer auch übereinstimmende und charakteristische Resultate liefert. Beim Kochen der Stärke mit Wasser oder bei der Behandlung von zerschnittenen Stärkekörnern mit kaltem Wasser, in welchem Falle übrigens auch schwache Quellung eintritt, geht etwas Substanz in Lösung, und zwar hauptsächlich die am meisten vom Wasser durchdrungenen Theile des Kornes, die sogenannten „weichen“ Schichten. Da aber letztere sowohl von dem blauen als von dem gelben Theil enthalten, so haben wir auch in unserer Lösung nicht bloss „blaue“, sondern auch „gelbe“ Substanz. Und zwar wird die letztere durch die erstere in Lösung gehalten. Verschwindet

der „blaue" Theil aus derselben, z. B. durch Zersetzung mittelst Fäulnisshefe (Stehenlassen der Lösung an der Luft), so fällt nun der andere heraus, während die Lösung klar bleibt, wenn man die Fäulniss ausschliesst. Durch erneutes Kochen mit Wasser bildet sich aus der „gelben" wieder eine gewisse Menge „blaue" Modification, welche im Stande ist, auch von der „gelben" unverändert mit in Lösung zu nehmen. Wird die Substanz rasch aus der Lösung ausgeschieden, z. B. durch Gefrierenlassen oder durch Fällungsmittel (Alkohol, Gerbsäure etc.), so werden alle Modificationen gefällt. Man hat ein Gemenge wie in der ursprünglichen Stärke, welches sich entsprechend mit Jod nun blau färbt.

Die verschiedenen Stärkearten unterscheiden sich durch verschiedene Mischungsverhältnisse der genannten Modificationen. Kartoffelstärke enthält viel von der „blauen" und noch mehr von der „gelben", dagegen nur wenig von den Uebergangsstufen. Weizenstärke enthält weniger „gelbe" und keine oder fast keine „blaue" Substanz, dagegen sehr viel „violette" oder „rothviolette". Durch Kochen mit Wasser entsteht jedoch auch hier die blaue Modification. Länger gekochter Weizenstärkekleister färbt sich rein blau, nicht wie das ursprüngliche Stärkemehl violett.

Bei der Behandlung des Stärkemehls mit Säuren in der Kälte bleibt, wie oben angegeben, der „gelbe" Theil ungelöst zurück. Man sollte nun erwarten, dass daraus durch Kochen mit Wasser eine Stärkelösung, wie die eben beschriebene, erhalten werde. Dies ist aber, wenigstens bei einer Dauer der Einwirkung, wie der Verfasser sie anwendete, nicht der Fall. Die Substanz ist jetzt verändert. Beim Kochen mit Wasser löst sich der grösste Theil davon auf. Diese Lösung färbt sich nun aber mit reinem Jod nicht blau, sondern violett, auf Zusatz von überschüssiger Jodlösung nicht grün, sondern roth. Während Stärkelösung durch Abdampfen oder Gefrieren Ausscheidungen giebt, welche durch Jod blau gefärbt werden, und welche nie Doppelbrechung, also mit dem Polarisationsmikroskop keine Farben zeigen, giebt unsere neue Lösung krystallinische Ausscheidungen, welche sich mit Jod nicht oder sehr schwach gelb färben.

Diese krystallisirbare Substanz ist das Amylodextrin. Sie zeigte nach Abzug der Asche (0·1 p. C.) die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$. Die auf irgend welche Weise ausgeschiedene Substanz färbt sich durch Jod nur schwach gelblich, in Lösung dagegen zuerst violett, nachher roth, woraus ersichtlich ist, dass wir es auch hier mit zwei Modificationen zu thun haben. Der Verfasser hat auch in der That zwei solche getrennt erhalten, und zwar durch partielles Fällen der mit Jod gefärbten Lösung durch essigsaures Natrium. Beide krystallisiren für sich wie das Gemisch; die Lösung der einen färbt sich violett, die der anderen roth. Die erstere hat zu Jod grössere Verwandtschaft, jedoch natürlich eine

geringere als Kartoffelstärke sie besitzt. Wie die Jodstärke wird auch Jodamylodextrin durch verschiedene Substanzen aus seinen Lösungen gefällt, aber auch hier schwieriger, als Jodstärke, und zwar mit blauer oder blauvioletter Farbe, während sich, wie oben bemerkt, die zuerst ausgeschiedene Substanz nachträglich mit Jod nicht oder kaum gelblich färbt.

Durch Farbstoffe werden die Scheibchen wie die unveränderten Stärkekörner nicht gefärbt. Letztere nehmen nur dann Farbstoff auf, wenn sie etwas gequollen sind, während Amylodextrin, da es nicht aufquillt, überhaupt nicht gefärbt werden kann. Durch alle Mittel, durch welche Stärke verändert wird, wird Amylodextrin in Zucker verwandelt, immer aber leichter und vollständiger, als Stärke. Insbesondere bildet auch Kalilauge ziemlich rasch eine gewisse Menge von Zucker, so dass Amylodextrin, wie dies auch Dextrin thut, die Fehling'sche Lösung reducirt. Die Reduction rührt in beiden Fällen nicht von vorher schon beigemengtem Zucker her, sondern von Zucker, der sich unmittelbar beim Erhitzen mit Kalilauge bildet. Bei der weiteren Umwandlung geht Amylodextrin, und zwar in seiner Gesammtheit, zunächst in Dextrin über, so dass das letztere also nicht als Spaltungsproduct auftritt. Auch von diesem giebt es wahrscheinlich zwei verschiedene Modificationen, von denen sich die eine mit Jod roth, die andere gelb oder braun färbt. Die erstere ist diejenige, welche sich zuerst bildet, und welche auch die grössere Verwandtschaft zu Jod besitzt. Eine Dextrinart, die sich mit Jod gar nicht färbt, giebt es nicht.

Das Dextrin unterscheidet sich von Amylodextrin dadurch, dass es schon in kaltem Wasser leicht löslich ist. Diese Löslichkeit ist so gross, dass sich die Substanz beim Abdampfen nie ausscheidet, bis sie schliesslich zu einer in kaltem Wasser wieder eben so leicht löslichen glasartigen Masse eintrocknet. Auch beim Fällen mit Alkohol, wodurch übrigens die Substanz schwerer gefällt wird als Amylodextrin, werden nie Krystalle erhalten. Die übrigen Eigenschaften des Dextrins stimmen mit denen des Amylodextrins überein.

Die ganze Stärkegruppe stellt nach dem Vorhergehenden eine allmälige Uebergangsreihe dar, von der sich gelb färbenden Modification der Stärke durch die „rothe" und „violette" zur „blauen", welche die Mitte der ganzen Reihe, zugleich mit der grössten Verwandtschaft zu Jod, darstellt, dann durch das „violette" und „rothe" Amylodextrin und durch das „rothe" Dextrin endlich zum „gelben". Erst dieses letztere kann sich in Zucker verwandeln.

Den Unterschied dieser Substanzen oder Modificationen kann man in einer Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung suchen; man kann ihn aber auch nur wechselnden physikalischen Verhältnissen zuschreiben, denn die Verschiedenheit der Eigenschaften ist doch nicht der Art, dass man unbedingt auf chemische Unterschiede schliessen

müsste. Im Gegentheil sind die Eigenschaften dieser Substanzen eigentlich nicht streng geschieden; sie zeigen mehr nur gradweise Abstufungen. Es könnte also wohl die ganze Reihe ein einziges chemisches Individuum mit wechselnden physikalischen Theilchen darstellen. Die Verschiedenheit würde dann darin bestehen, dass diese Theilchen von der „gelben“ Stärke, wo sie am grössten wären, beständig an ihrer Grösse abnähmen bis zum gelben Dextrin. Bei letzteren hätten wir also die grösste Vertheilung der Substanz, also auch die leichteste Zersetzbarkeit. Die Stärkelösung bestände dann in einer Vertheilung in mehr oder weniger unregelmässige Trümmer und Flocken, die Amylodextrinlösung dagegen in einer Vertheilung in gleichartige Theilchen, welche in Folge dieser Gleichförmigkeit das Vermögen hätten, sich zu Krystallen an einander zu legen.

Liegt der Unterschied in der chemischen Constitution, so könnte er auf der procentischen Zusammensetzung beruhen, so dass jede folgende Modification ein gewisses Mehr an Wasserbestandtheilen enthielte, oder dann in einer Isomerie. Für das erstere, welches nach den Eigenschaften wohl das wahrscheinlichere wäre, sprechen die Analysen nicht. Zwar passen die Bestimmungen des Amylodextrins besser auf die oben angegebene Formel, welche in der That mehr Wasser enthält, als die gewöhnliche Stärkeformel; aber auch die Analysen der Stärke stimmen, wenn die Substanz im Wasserbade getrocknet wurde, besser mit der Formel des Verfassers überein, und die von Anderen und von ihm ausgeführten Analysen von Dextrin geben keinen grösseren Gehalt an Wasserbestandtheilen an.

Soll der Unterschied ein chemischer sein, so wäre er es nur insofern, als es zwei oder drei chemische Verbindungen gäbe: Stärke, Amylodextrin und Dextrin. Die verschiedenen Stärkemodificationen wenigstens beruhen wohl nur auf physikalischen Unterschieden. Denn wir finden hier eine sehr grosse Zahl von Formen, indem z. B. auch der „gelbe“ Theil nicht homogen ist; ja, wir haben es eigentlich mit einer ganzen Reihe allmälig in einander übergehender Modificationen zu thun. Ebenso scheinen auch die Eigenschaften der beiden Amylodextrinarten nicht in der Weise verschieden zu sein, dass man auf zweierlei chemische Verbindungen schliessen dürfte. Zwischen Stärke und Amylodextrin könnte die Kluft freilich vielleicht grösser erscheinen. Wenn wir aber die blaue Substanz für sich dargestellt hätten, so würde sie wohl von dem reinen „violetten“ Amylodextrin nicht wesentlich abweichen. Die bis jetzt bekannten Unterschiede der verschiedenen Substanzen der Stärkegruppe lassen also wohl eine Zurückführung auf physikalische Eigenthümlichkeiten zu, und so lange nicht charakteristischere gefunden sind, dürften wir, meint der Verfasser, uns mit dieser einfacheren Anschauungsweise begnügen.

In Betreff der einzelnen Bestandtheile der Stärkemehlkörner und

der Methode der Zerlegung derselben in diese Bestandtheile liegt auch eine sehr interessante, aber einen Auszug nicht wohl gestattende Abhandlung von C. Jessen vor [1]), welche die Beachtung der technischen Chemiker im vollsten Maasse verdient, da sie neben einer ausführlichen Literaturangabe zeigt, wie wenig Positives wir zur Zeit über die Stärke in physiologischer Hinsicht wissen, und indem sie die Wege andeutet, um zu einer besseren Erkenntniss zu gelangen.

Ueber die Einwirkung des Jods auf Stärke, sowie über das Verhalten der Jodstärke selbst, sind noch verschiedene Mittheilungen gemacht worden. Nach Duclaux [2]) ist, wie vordem auch schon Personne gezeigt hat, die Jodstärke keine chemische Verbindung von constanter Zusammensetzung, sondern ihre Bildung beruht auf einer physikalischen Absorption von Jod durch die Stärke, ähnlich wie Kohle Jod bindet.

Ueber Veränderung der Jodstärke beim Erhitzen hat Magne Lahens [3]) Versuche angestellt.

Griessmayer [4]), der das Verhalten der Stärke und ebenso des Dextrins gegen Jodlösung und Gerbsäure studirte, kommt zu dem Schlusse, dass zwei verschiedene Arten von Dextrin existiren: Dextrin I, welches durch Jod geröthet wird, und Dextrin II, welches mit Jod farblos bleibt; eine Unterscheidung, welche aber von O. Knab [5]) angegriffen wird, indem derselbe eine eigenthümliche Modification der im Uebergangsstadium zu Dextrin begriffenen Stärke, die er Dextrinstärke nennt, annimmt.

Musculus [6]) hat Angaben gemacht über die lösliche Modification der Stärke, welche bei vorsichtiger Einwirkung der Schwefelsäure auf Stärke erhalten wird; sie scheidet sich aus der syrupsdicken Lösung in Form von Körnern von 0·01 bis 0·02 mm ab, die gereinigt werden können und zum Unterschiede von der Granulose Flückiger's auch nach dem Trocknen bei 100⁰ in Wasser löslich sind. Sie ist stark rechts drehend, wird durch Jod blau gefärbt und die Diastase zerlegt sie glattauf in Dextrin und Glucose.

Das Stärkemehl soll nach Loew [7]) beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 170⁰ vollständig unter Ausscheidung von Kohle und Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure und etwas Huminsubstanz zerlegt werden.

[1]) Jessen, Journ. f. pr. Chem. CV, 65. [2]) Duclaux, Compt. rend. LXXIV, 533; Dingl. pol. J. CCV, 274; Zeitschr. f. Chem. 1871, 702; Ann. chim. phys. [4] XXV, 264 bis 284 (ausführlich). [3]) Lahens, Bull. soc. chim. [2], VI, 79. [4]) Griessmayer, Ann. Chem. Pharm. CLX, 40; im Auszuge; Chem. Centralbl. 1871, 636; Pol. Centralbl. 1871, 1103. [5]) Knab, Pol. Centralbl. 1872, 670; Chem. Centralbl. 1872, 492. [6]) Musculus, Bull. de la soc. chim. 1874, XXII, Nro. 2, 26; Ber. chem. Ges. 1874, 824. [7]) Loew, Zeitschr. f. Chem. 1867, 510.

Wenn man eine Lösung von Stärkemehl in Kalilauge der Dialyse unterwirft, so verliert sie nach A. Müller[1]) schnell das Alkali und es bleibt eine dünne Lösung, welche weder durch Kochen noch durch Säuren, wohl aber durch Weingeist gefällt wird. Durch Jodlösung wird sie ohne Trübung blau gefärbt; verdunstet man die Lösung zur Trockne, so ist der Rückstand wieder in Wasser unlöslich.

Ueber die Verbindungen von Stärke mit Kali und Natron hat Tollens[2]) Untersuchungen angestellt in der Hoffnung Aufklärung über die Moleculargrösse der Stärke zu bekommen. Die aus Stärke mit den Alkalien entstehenden, mit Alkohol und Aether gefällten und gewaschenen Verbindungen enthielten auf 1 Atom Kalium und Natrium 4 oder 5 Molecule Stärke, was auf Formeln mit 24 oder 30 Atomen Kohlenstoff deutet, worüber weitere Untersuchungen noch näher entscheiden sollen.

Stärkemehl quillt nach Payen[3]) in den gesättigten Lösungen von Brom- oder Jodkalium zu dem 25- bis 30fachen Volum einer kleisterartigen Masse auf, welche sich dann bis auf die Membrane in Wasser löst; aus dieser Lösung fällt Jodwasser flockige Jodstärke.

Schützenberger und Naudin[4]) haben in einer Arbeit über die Acetylderivate der Kohlenhydrate auch diejenigen des Stärkemehls beschrieben. Triacetylstärkemehl, $C_6 H_7 (C_2 H_3 O)_3 O_5$, wird als weisser, amorpher, in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure unlöslicher Körper erhalten, wenn man Stärkemehl mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf 140° C. erhitzt. Erhitzt man dagegen auf 160° C., so entsteht Triacetyldextrin, von derselben Formel und gleichen Eigenschaften, jedoch löslich in Essigsäure. Es kann auch direct aus Dextrin erhalten werden.

In Betreff der Einwirkung der Diastase des Malzes oder der verdünnten Schwefelsäure auf Stärke und Dextrin liegen zahlreiche, vielfach sich widersprechende, theils ältere, theils neuere Arbeiten vor, auf die hier nur hingewiesen werden kann; es sind die von Musculus[5]), Payen[6]), Philipp[7]), Reischauer[8]), Schwarzer[9]), Lie-

[1]) Müller, Journ. f. pr. Chem. CIII, 49; Zeitschr. f. Chem. 1868, 530; Chem. Centralbl. 1868, 1055. [2]) Tollens, Ber. chem. Ges. 1873, 1390. [3]) Payen, Compt. rend. LXI, 512; Zeitschr. f. Chem. 1865, 736; Chem. Centralbl. 1865, 1014. [4]) Schützenberger und Naudin, Ber. chem. Ges. 1869, 163, 556; Zeitschr. f. Chem. 1869, 264; Chem. Centralbl. 1869, 681. [5]) Musculus, Dingl. pol. J. CLVIII, 424; CLXIV, 150; Zeitschr. f. Chem. 1860, 379; 1862, 169; 1865, 740; 1869, 446; Chem. Centralbl. 1860, 602; 1865, 1163; 1870, 307; Ber. chem. Ges. 1870, 430; Pol. Centralbl. 1870, 1067. [6]) Payen, Dingl. pol. J. CLXIV, 144; CLXXVIII, 69; Chem. Centralbl. 1865, 845; Pol. Notizbl. 1865, 319; Zeitschr. f. Chem. 1866, 334. [7]) Philipp, Zeitschr. f. Chem. 1867, 400; Zeitschr. f. analyt. Chem. VI, 471. [8]) Reischauer, Dingl. pol. J. CLXV, 452. [9]) Schwarzer, Journ. f. pr. Chem. (Neue Folge) I, 212; Dingl. pol. J. CXCVIII, 321; Pol. Notizbl. 1870, 321; Pol. Centralbl. 1870, 844.

big[1]) und E Schulze und Märker[2]). Nur eine Abhandlung aus neuester Zeit über diesen Gegenstand sei hier besonders angeführt; es ist die von O'Sullivan[3]), dessen zahlreiche und sehr sorgfältig ausgeführten Untersuchungen geeignet sind, die Angaben der Vorgänger zum Theil zu berichtigen. O'Sullivan fand, dass das Endproduct der Einwirkung von Malz auf Stärke eine besondere, mit der Lactose isomere, von ihm Maltose genannte Zuckerart ist, welche ein Drittel weniger Kupferoxyd reducirt als eine entsprechende Menge Dextrose, und wodurch mancher Irrthum früherer Forscher eine Erklärung findet. Bei der Behandlung mit Säuren geht die Maltose in Dextrose über.

Das Volumgewicht der Stärke aus Kartoffeln und Arrow-Root beträgt nach Flückiger[4]):

bei + 17 bis 18° C.	lufttrocken	bei 100° getrocknet
für Kartoffelstärke	1·5029	1·6330
„ Arrow-Root	1·5045	1·5684

Was die absolute Grösse der Stärkemehlkörner verschiedener Abstammung anbetrifft, so ist auf Messungen hinzuweisen, die J. Wiesner in einem Buche: Mikroskopische Untersuchungen[5]) veröffentlicht hat. Zur Bestimmung der mittleren Grösse der Stärkemehlkörner hat auch Schönn[6]) ein einfaches Verfahren empfohlen.

Um in den Stärkemehlsorten des Handels rasch und mit annähernder Genauigkeit den Wassergehalt zu bestimmen, über dessen Grösse häufig zwischen Producenten und Käufern Streitigkeiten entstehen, hat der Verfasser[7]) ein technisches Verfahren angegeben, welches auf die Dichtigkeitsänderung gegründet ist, welche Alkohol von einer bestimmten Stärke erleidet, wenn er mit einer gewissen Menge des wasserhaltigen Stärkemehls genügende Zeit in Berührung gewesen ist, da das Stärkemehl ausser unwesentlichen Spuren von Fett an starken Alkohol nichts Anderes als Wasser abgeben kann. Der Verfasser benutzt hierzu Alkohol von dem Vol.-Gew. = 0·8339 bei + $12^4/_9$° R. (90 p. C. Tralles), von dem er 100 cbcm = 83·39 g mit $\frac{83{\cdot}39}{2} = 41{\cdot}7$ g des zu unter-

1) Liebig, Ann. Chem. Pharm. CLIII, 137; Journ. f. pr. Chem. (Neue Folge) I, 315; Dingl. pol. J. CXCVI, 552. 2) Schulze und Märker, Dingl. pol. J. CCVI, 245. 3) O'Sullivan, Chem. soc. J. [2] X, 579; Ber. chem. Ges. 1872, 485; Chem. Centralbl. 1872, 628; American Chemist 1872, III, 130. 4) Flückiger, Zeitschr. f. analyt. Chem. V, 302. 5) Stuttgart bei J. Maier. 6) Schönn, Dingl. pol. J. CXCV, 469; Pol. Centralbl. 1870, 1005; Zeitschr. f. analyt. Chem. IX. 274. 7) Scheibler, Ann. d. Landwirthsch. 1869, 182; Ber. chem. Ges. II, 170; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1869, 473; Deutsch. Industrieztg. 1869, 203; Dingl. pol. J. CXCII, 505; Pol. Centralbl. 1869, 749; Pol. Notizbl. 1869, 338.

suchenden Stärkemehls in einer mittelst Stöpsel verschliessbaren Flasche zusammenbringt, während $^3/_4$ bis 1 Stunde wiederholt umschüttelt und dann durch ein trocknes Filter den Alkohol abfiltrirt, dessen Dichte man ermittelt. Eine entworfene Tabelle lässt dann die Wassergehalte des Stärkemehls von 0 bis 65 p. C. aus der so gefundenen Alkoholdichte ersehen. Auch hat Verfasser ein Aräometer angegeben, dessen man sich hierbei bedienen kann und auf dessen Scala man sogleich den in einem Stärkemehl vorhandenen Wassergehalt ablesen kann. Der Fehler, den man nach diesem Verfahren begehen kann, beträgt ungefähr $\pm$ 0·5 p. C. und ist dasselbe für Stärkemehle verschiedener Abstammung (Kartoffel-, Weizen-, Maisstärke) brauchbar.

Behufs maassanalytischer Bestimmung des Stärkemehls ist von Faustner[1]) ein dem bekannten Hallymeter ähnliches Instrument beschrieben worden, in welchem man die aus den Kartoffeln gewonnene Stärkemilch sich absetzen lässt, um an dem graduirten Theile des Instruments die Höhe der abgesonderten Stärkeschicht abzulesen.

Von ähnlicher Einrichtung und zu gleichem Zwecke ist auch ein Apparat von Bloch[2]) unter dem Namen Fecülometer beschrieben und von L. Bondonneau[3]) geprüft worden, der denselben als ein sehr werthvolles Instrument bezeichnet und betreffs der Untersuchung von Stärke folgende Notizen giebt: Die häufigsten Ursachen von fehlerhafter Beschaffenheit der Kartoffelstärke sind folgende: 1. die Gährung; 2. Trocknen bei zu hoher Temperatur, wodurch Kleisterkörner entstehen; 3. die Gegenwart von Cellulosetheilen oder Sand in Folge einer schlechten Fabrikation; 4. eine Verfälschung der Kartoffelstärke mit pulverisirtem Kartoffelmark. In den beiden ersten Fällen ist der bei der Anwendung des Fecülometers entstehende Fehler nicht erheblich und erreicht meist nicht 1 p. C. Aber in den beiden letzten Fällen kann die Differenz zwischen dem wirklichen und dem durch das Fecülometer gefundenen Stärkemehlgehalt bis 3 p. C. betragen, ohne dass irgend etwas andeutet, dass man es mit einem verfälschten Product zu thun hat.

Der Verfasser empfiehlt hiernach, bei der Prüfung einer gegebenen Sorte von Kartoffelstärke zunächst folgendes Verfahren anzuwenden, welches angiebt, ob bei derselben das Fecülometer angewendet werden kann, ohne Zweifel übrig zu lassen, oder ob man, um den Stärkemehlgehalt derselben zu erfahren, zu dem langwierigeren, aber sichereren Verfahren der Ueberführung des Stärkemehls in Traubenzucker und Bestimmung desselben mittelst Fehling'scher Kupferlösung seine Zuflucht nehmen

1) Faustner, Archiv d. Pharm. CLXVII, 276; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1864, 158. 2) Bloch, Dingl. pol. J. CCXI, 397; Pol. Centralbl. 1873, 1486. 3) Bondonneau, Dingl. pol. J. CCXIII, 172; Pol. Centralbl. 1874, 541.

muss. Man nimmt 4 bis 5 g der Kartoffelstärke, vertheilt sie in circa 100 cbcm Wasser und giesst zu der Mischung eine concentrirte Lösung von kaustischem Natron (circa 3 bis 4 cbcm), welche die Stärke auflöst. Ist dieselbe rein, so wird sie eine farblose, durchscheinende Masse geben; ist sie dagegen unrein, so wird die entstandene gallertartige Masse mehr oder weniger gelb und trübe sein. Will man die fremdartige Substanz mittelst des Mikroskops untersuchen, so versetzt man die Masse mit Salzsäure in starkem Ueberschuss, wodurch sie verflüssigt wird, indem die Gallerte in lösliche Stärke übergeht. Wenn die suspendirten Stoffe sich zu Boden gesetzt haben, was langsam erfolgt, decantirt man die Flüssigkeit und sammelt den Bodensatz. Bei der Betrachtung desselben durch das Mikroskop findet man meist Sand und besonders holzige Substanz, Ueberreste von Cellulose etc., deren Gegenwart die Ursache des Fehlers ist. —

Ausgehend von der Annahme, dass der Gehalt an Stärkemehl und Trockensubstanz in den Kartoffeln proportional steige mit dem Volumgewichte derselben, sind im Laufe der Zeit bekanntlich zahlreiche, technische Methoden zur schnellen Bestimmung der Dichtigkeit dieser Knollen angegeben und empfohlen worden. Ueber diesen Gegenstand liegen ebenfalls einige neuere Mittheilungen vor. Vergl. auch in dem folgenden Aufsatze über Spiritusfabrikation von C. Märcker den Abschnitt: Apparate und Methoden zur Untersuchung von Rohmaterialien und Producten der Brennerei.

Dass die Voraussetzung von dem Vorhandensein proportionaler Beziehungen zwischen der Dichte der Kartoffeln und ihrem Gehalte nicht immer zutrifft, darauf hat der Verfasser dieses Aufsatzes wiederholt Gelegenheit gehabt aufmerksam zu machen [1]). Derselbe constatirte dies zumal für kranke Kartoffeln und für solche, die Schösslinge getrieben hatten, ausserdem aber auch in anderen Fällen, bei welchen Differenzen bis zu fünf vollen Procenten beobachtet wurden.

Die bekannte Methode der Bestimmung des Vol.-Gew. der Kartoffeln durch Schwimmenlassen in einer Kochsalzlösung hat W. Schultze [2]) vergleichend geprüft, wobei er die Unzuverlässigkeit dieser Methode nachwies, um statt dessen die Methode der directen Wägung der Kartoffeln in der Luft und dann in Wasser als die beste und genaueste zu empfehlen.

Ein Verfahren der Bestimmung des Vol.-Gew. der Kartoffeln behufs Beurtheilung des Gehaltes derselben an Stärkemehl beschrieb Stohmann [3]) und eine Wage (Schnellwage) zu gleichem Zwecke, die

[1]) Scheibler, Stenogr. Ber. der Generalversammlungen d. Vereins der Stärke- und Rübenzuckerfabrikanten Deutschlands 1869, 34 und 1873, 30. [2]) Schultze, Dingl. pol. J. CCII, 86; Pol. Centralbl. 1871, 1579. [3]) Stohmann, Zeitschr. f. analyt. Chem. IX, 275; Pol. Notizbl. 1869, 205.

sich durch einfache Handhabung auszeichnet, wurde von A. Schwarzer[1]) empfohlen.

Hier ist auch auf ein sehr nützliches, den Gegenstand erschöpfend behandelndes Buch von Fr. Schertler[2]): „Die Anwendung des specifischen Gewichts als Mittel zur Werthbestimmung der Kartoffeln, Cerealien und Hülsenfrüchte" aufmerksam zu machen.

Die Mengen der im käuflichen Stärkemehl sich findenden fremden Stoffe bestimmte Lindenmeyer[3]). In einer Stärkemehlsorte des Handels fand derselbe:

	lufttrocken	trocken bei 100° C.
Stärkemehl	78·51	95·57
Zucker	1·60	1·95
Anderweitige lösliche Bestandtheile .	2·03	2·48
Wasser	17·86	100·00
	100·00	

Ueber die essbaren Stärkemehlsorten des Handels wurden ausführliche, auch in statistischer Richtung vielfach interessante Mittheilungen von P. L. Simmonds[4]) gebracht, auf die aber verwiesen werden muss, da ein kurzer Auszug der Abhandlung nicht gegeben werden kann.

Behufs Beurtheilung des relativen Werthes der Kartoffel-, Weizen- und Maisstärke für das Steifen der Wäsche, das Appretiren von Geweben, das Leimen des Papiers etc. hat J. Wiesner[5]) Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht:

1) dass unter sonst gleichen Umständen sich am leichtesten die Kartoffelstärke, dann die Maisstärke und zuletzt die Weizenstärke in Kleister verwandeln lässt;

2) dass das Steifungsvermögen der Maisstärke bei gleicher Bereitung und gleicher Menge des zum Steifen verwendeten Kleisters grösser als das der Weizenstärke und dieses grösser als jenes der Kartoffelstärke ist;

3) dass Kartoffel- und Maisstärke viel gleichmässiger als Weizenstärke steifen.

Nach Reimann[6]) findet die Stärke zum Beizen der Baumwolle für Anilinfarben Verwendung.

Ueber die Zusammensetzung der Rohmaterialien für die Stärkefabrikation liegen noch einige Mittheilungen und Analysen vor, welche hier ihre Stelle finden mögen.

1) Schwarzer, Dingl. pol. J. CCIII, 67; Chem. Centralbl. 1872, 623. 2) Schertler, Wien 1873 bei A. Hartleben. 3) Lindenmeyer, Dingl. pol. J. CLXXXIX, 131; Pol. Centralbl. 1868, 1263. 4) Simmonds, Dingl. pol. J. CCX, 217, s. a. Wagn. Jahresber. 1873, 537. 5) Wiesner, Dingl. pol. J. CXC, 154; Deutsch. Industrieztg. 1868, 464. 6) Reimann, Färberztg. 1871, Nro. 43; Dingl. pol. J. CCII, 380.

A. Vogel[1]) hat zwei von verschiedenen Standorten herrührende Kartoffelsorten, namentlich auch mit Beziehung auf die Vertheilung der Asche in den einzelnen Gruppen von Bestandtheilen untersucht und wie folgt zusammengesetzt gefunden:

Sorte I.

Wasser	77 p. C.		
Trockensubstanz	23 „	Stärkemehl	12·1 p. C.
		Faserstoff	6·8 „
		Stickstoffhaltige Substanz	3·8 „

Sorte II.

Wasser	74 p. C.		
Trockensubstanz	26 „	Stärkemehl	13·6 p. C.
		Faserstoff	6·6 „
		Stickstoffhaltige Substanz	4·5 „

Die Aschengehalte der einzelnen Bestandtheile waren:

Sorte I.

Trockensubstanz	4·2 p. C.	Stärkemehl	0·58 p. C.
		Faserstoff	1·57 „
		Stickstoffhaltige Substanz	1·95 „

Sorte II.

Trockensubstanz	3·9 p. C.	Stärkemehl	0·45 p. C.
		Faserstoff	1·31 „
		Stickstoffhaltige Substanz	2·02 „

Raab[2]) untersuchte 61 verschiedene Sorten Kartoffeln rücksichtlich ihres Gehaltes an Stärkemehl und Trockensubstanz.

Auch Analysen von Weizen liegen vor und zwar von A. Müller[3]), von Laskowsky[4]) über einige russische Weizensorten, O. Dempwolf[5]) über ungarischen Weizen, A. Houzeau[6]) über ägyptischen Weizen.

Fr. Grace Calvert[7]) bestimmte den Gehalt des Weizens an lös-

[1]) Vogel, Buchner's Repert. XV, 1; Chem. Centralbl. 1866, 831. [2]) Raab, Jahrb. f. Pharm. 1872, XXXVII, 204; Chem. Centralbl. 1872, 424. [3]) Müller, Journ. f. pr. Chem. LXXXII, 17. [4]) Laskowsky, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 346; Chem. Centralbl. 1865, 1151. [5]) Dempwolf, Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 343; Dingl. pol. J. CXCII, 333; Pol. Centralbl. 1869, 894; Zeitschr. f. Chem. 1869, 403. [6]) Houzeau, Ann. chim. phys. [4], XVIII, 365; Bull. soc. chim. XII, 167. [7]) Calvert, Dingl. pol. J. CXCIV, 148.

lichen Phosphaten, und H. Ritthausen[1]) führte eine sehr wichtige Erweiterung unserer Kenntnisse über die Natur des Weizenklebers herbei.

Auch über das Dextrin und sein Verhalten sind unsere Kenntnisse vielfach erweitert worden. Zum Theil sind dieselben in den vorhin S. 158 citirten Arbeiten, welche von der Einwirkung der Diastase und der Säuren auf das Stärkemehl handeln, niedergelegt; die übrigen sollen hier kurz aufgeführt werden.

R. Günsberg[2]) studirte das Verhalten des Dextringummis zum Albumin und fand, dass eine schwach angesäuerte klare Eieralbuminlösung durch Dextrinlösung (gleichviel ob das Dextrin aus dem Stärkemehl durch Diastase oder mittelst Schwefelsäure erhalten war) in Flocken gefällt werde, die sich leicht absetzen und sich weder in einem Ueberschuss von Säuren noch von Dextringummi lösen.

Reines, d. h. zuckerfreies Dextrin wird nach L. Bondonneau[3]) erhalten, wenn man das käufliche, durch Rösten von Stärke erzielte Dextrin des Handels in kaltem Wasser löst, mit etwas Thierkohle entfärbt, mit Kupferchlorid und Natronlauge durch halbstündiges Kochen den vorhandenen Zucker zerstört, nach dem Erkalten filtrirt, sorgfältig und schwach mit Salzsäure ansäuert und darauf das Dextrin durch Alkohol fällt. Man löst abermals in Wasser, behandelt wieder mit Thierkohle, schlägt das Dextrin neuerdings durch Alkohol nieder und wiederholt dies Verfahren so oft, bis das Dextrin beim Verbrennen keine Asche mehr hinterlässt. Das so erhaltene weisse Dextrin löst sich in kaltem Wasser vollständig auf und wird durch Jod dunkelroth gefärbt (die Färbung verschwindet beim Erwärmen auf 40^0, erscheint aber beim Erkalten wieder); es enthält nur höchstens 0·002 Traubenzucker, welcher beim Trocknen des Dextrins entstand, denn vorher enthielt dasselbe keine Spur von Traubenzucker. Solches reines Dextrin, ebenso wie dasjenige mit ihm identische, welches auf dieselbe Weise aus durch Behandlung von Stärke mit einer verdünnten Säure dargestelltem Dextrin bereitet ist, giebt mit alkalischer Kupferlösung keinen Niederschlag und mit Natronlauge keine Färbung. Dass das gewöhnliche Dextrin aus alkalischer Kupferlösung Kupferoxydul abscheidet und sich mit Natronlösung mehr oder weniger stark bräunt, rührt nur von dem darin enthaltenen Traubenzucker her.

Aus seinen anderweitigen Versuchen zieht Bondonneau folgende Schlüsse:

1) Das Dextrin verwandelt sich bei hoher Temperatur, wenn ein

[1]) Ritthausen, Journ. f. pr. Chem. LXLI, 196; C, 462; Chem. Centralbl. 1867, 271. [2]) Günsberg, Dingl. pol. J. CLXIX, 67; Pol. Centralbl. 1863, 970. [3]) Bondonneau, Dingl. pol. J. CCXII, 489; Pol. Centralbl. 1874, 541.

mit Feuchtigkeit beladenes inertes Gas vorhanden ist, in Stärkezucker; 2) die Menge desselben ist um so grösser, je saurer das angewendete Stärkemehl ist; in diesem Falle geht auch die Umwandlung schneller vor sich.

Ein Verfahren zur billigen Darstellung von Dextrin aus Kartoffelstärke mittelst Oxalsäure beschrieb O. Ficinus [1]).

R. Forster [2]) hat sechs verschiedene im Handel vorkommende Dextrinsorten untersucht und dadurch gezeigt, dass die Zusammensetzung derselben eine sehr wechselnde ist; folgende Tabelle enthält die Resultate, und verweisen wir bezüglich der angewendeten Untersuchungsmethoden auf die Originalabhandlung.

	1. Dextrin prima von Langensalza	2. Dunkel gebrannte Stärke	3. Dextrin, braunes	4. Gommelin	5. Dextrin, älteres	6. Hell gebrannte Stärke
Dextrin . .	72·45	70·43	63·60	59·71	49·78	5·34
Zucker . .	8·77	1·92	7·67	5·76	1·42	0·24
Unlösliches	13·14	19·97	14·51	20·64	30·80	86·47
Wasser . .	5·64	7·68	14·23	13·89	18·00	7·95
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

Indem wir uns nunmehr den Fortschritten der Technik der Stärkefabrikation zuwenden, sei einleitend bemerkt, dass diese Fortschritte sich während des letzten Jahrzehnts im Allgemeinen einerseits auf die Vervollkommnung der angewandten Apparate und Maschinen, andererseits aber auf eine Erhöhung der Ausbeute an Stärke aus den verschiedenen Rohstoffen, Verbesserung der Qualität des Fabrikats, sowie auch auf die Gewinnung von weiterhin verwerthbaren Neben- oder Abfallproducten richteten. Nach jeder dieser verschiedenen Seiten hin ist ein erfreulicher Aufschwung zu constatiren.

Soweit diese Fortschritte den apparativen oder maschinellen Theil des hier in Rede stehenden Industriezweiges betreffen, müssen wir leider aber eine Schilderung derselben unterlassen und uns damit be-

[1]) Ficinus, Dingl. pol. J. CCI, 375; Pol. Centralbl. 1871, 926 u. 1391; Pol. Notizbl. 1871, 351; Deutsch. Industrieztg. 1871, 308. [2]) Forster, Dingl. pol. J. CXC, 133; Pol. Centralbl. 1868, 1653; Chem. Centralbl. 1869, 109.

gnügen, unsere Leser auf einige werthvolle meist mit vortrefflichen Abbildungen versehene Beschreibungen von Fabriken und Monographien über den gegenwärtigen Stand der Stärkeindustrie aufmerksam gemacht zu haben. Indem wir das, was die Literatur in dieser Richtung bietet, voranschicken, sollen daran anschliessend alsdann einige weitere Mittheilungen in Betreff der Arbeitsmethoden, der Abfallproducte und Dahingehöriges verzeichnet werden.

Eine von W. Jolitz in Frankreich construirte Maschine zur Fabrikation von Stärke aus Kartoffeln beschreibt R. Schmidt [1]).

Ein von Le Maiche verbessertes Verfahren der Stärkefabrikation, welches ein grösseres Ausbringen von Stärke erzielen soll, ist einem Berichte Moigno's [2]) zufolge in einer Stärkefabrik zu Luroy (Dep. Haute-Saône) in Anwendung. Diese Verbesserung besteht in einem neuen Verfahren beim Durchsieben des — auf dem gewöhnlichen Wege erhaltenen — unreinen Stärkemehls. Nimmt man ein Sieb, dessen Maschen so eng sind, dass die Stärkekörnchen nicht hindurchgehen können, so lagern sich diese auf dem Siebboden ab und das Sieben geht nur tropfenweise von statten, d. h. der Process ist in der Fabrikpraxis unausführbar. Bringt man aber den Seiher oder das Sieb mit dem zu reinigenden Stärkemehl in das Wasser selbst, anstatt das die Stärke enthaltende Wasser auf das Seihetuch laufen zu lassen, und ertheilt dabei dem Siebe durch Schwenken und Schütteln des Randes eine geeignete Bewegung, so strömt das mit den Stärkekörnchen beladene Wasser nach oben und reisst diese letzteren mit sich fort, während die fremden Substanzen auf dem Siebboden liegen bleiben.

In der Leipziger polytechnischen Gesellschaft hielt H. W. Wünschmann einen eingehenden Vortrag über Weizenstärkefabrikation, der eine vortreffliche Monographie über Stärkebereitung bildet und sich in der Zeitschrift genannter Gesellschaft abgedruckt findet [3]).

H. Fischer [4]) hat eine sehr schätzenswerthe mit zahlreichen Abbildungen versehene Beschreibung der Kartoffelstärkefabrik zu Uetze bei Burgdorf geliefert, welche namentlich Arbeitsmaschinen bespricht, die bis dahin weder abgebildet noch deutlich beschrieben worden waren, auch im Uebrigen viele interessante Mittheilungen enthält.

Weiterhin hat M. Blumenwitz [5]) eine ausführliche und vortreffliche Beschreibung der Stärkefabrikation geliefert.

Ebenso finden sich in einer Schilderung von Gintl [6]) über Stärke-

[1]) Schmidt, Dingl. pol. J. CLXXVII, 116. [2]) Moigno, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 377; CLXXXV, 247; Pol. Centralbl. 1867, 814 und 1519; Pol. Notizbl. 1867, 268; Deutsch. Industrieztg. 1867, 225 u. 336. [3]) Wünschmann, Blätter f. Gewerbe, Technik u. Industrie 1869, 129. [4]) Fischer, Mittheil. d. Gewerbevereins f. Hannover 1870, 66; Pol. Centralbl. 1870, 1277; Wagn. Jahresber. 1870, 371. [5]) Blumenwitz, Uhland's Maschinenconstructeur 1874, 173. [6]) Gintl, Dingl. pol. J. CCXIV, 221.

fabrikation und Verwerthung der Nebenproducte derselben zahlreiche sehr schätzenswerthe Mittheilungen.

Ueber die Gewinnung der Reisstärke unter Anwendung von Natronlauge zur Löslichmachung und Gewinnung des Klebers berichteten Chandelon [1]) und J. Laurent [2]).

Die Bereitung von Kartoffelsago wurde von C. Siemens [3]) in Hohenheim beschrieben.

Ueber die Producte und Apparate der Stärkemehlfabrikation auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 berichtete C. Thiel [4]); und J. Wiesner [5]) gab eine Schilderung der in der österreichischen Abtheilung dieser Ausstellung vorhandenen Stärkesorten, die namentlich in Hinsicht auf Waarenkunde ein grosses Interesse darbietet.

Ueber die Fortschritte auf dem Gebiete der Stärkefabrikation liegt auch eine, werthvolle Materialien enthaltende Broschüre von Alb. Fesca [6]) in Berlin vor, welche derselbe zur Eröffnung der ersten Generalversammlung des Vereins der Stärkefabrikanten Deutschlands schrieb.

Betreffs der Einrichtung von Trockenstuben für Stärke und über Stärkecentrifugen finden sich Notizen in der Deutschen Industriezeitung [7]) zusammengestellt.

Für europäische, zumal deutsche Verhältnisse kommen als Rohstoffe für die Stärkegewinnung vornehmlich nur Kartoffeln, Weizen, Reis und Mais in Betracht. Die bei der Verarbeitung dieser Materialien nach verschiedener Richtung hin gemachten, zum Theil sehr erheblichen Fortschritte verdienen hier noch kurz hervorgehoben zu werden.

Die Kartoffelstärkefabrikation wird entweder in bedeutenden Etablissements nach einem grossen fabrikativen Maassstabe oder lediglich als landwirthschaftliches Gewerbe betrieben. Die ersteren finden sich vornehmlich dort, wo man grosse Wasserstrassen zur Verfügung hat, die es gestatten, die Kartoffeln leicht und billig an einen Punkt zusammenzuführen. Fabriken dieser Art finden sich in Holland, am Ober- und Mittelrhein, in der Gegend von Brandenburg an der Havel u. s. w. Bei der Arbeit in diesen Fabriken richtet man sein Hauptaugenmerk besonders auf eine vollständige Ausscheidung der Stärke aus dem Rohmaterial, während man die sonstigen Abfälle als werthlos den Wasserflüssen zum Fortschwemmen übergiebt.

[1]) Chandelon, Monit. scientif. 1864, 1149. [2]) Laurent, Monit. scient. XI, 69. [3]) Siemens, Dingl. pol. J. CLXXII, 232. [4]) Thiel, Der Culturingenieur 1868, 181; Zeitschr. für die landwirthschaftl. Vereine in Hessen 1868, 154. [5]) Wiesner, Berichte über die Weltausstellung in Paris, Wien 1868, Lieferg. 7, 17. [6]) Fesca, Berlin 1867 im Selbstverlag; im Auszuge auch Wochenschr. zu den Preuss. Annalen d. Lanwirthsch. 1867, Nro. 48; Pol. Centralbl. 1868, 696; Pol. Notizbl. 1868, 97. [7]) Jahrgang 1868, 282 u. 307.

Als landwirthschaftliches Gewerbe hat die Fabrikation der Kartoffelstärke den Zweck, ausser Stärke noch Futter und Düngstoffe zu liefern. Der Landwirth war lange Jahre hindurch im Stande, diese Fabrikation in sehr bescheidenem Umfange und mit den einfachsten Hilfsmitteln und Einrichtungen vortheilhaft zu betreiben. Derselbe fand seine Rechnung, wenn er auch nur eine geringere Ausbeute an Stärke erzielte, weil die Rückstände als werthvolles Viehfutter Verwendung fanden und die phosphorsäure-, stickstoff- und kalihaltigen Ablaufwasser zur Berieselung von Wiesen dienten und reiche Heuernten bewirkten.

Diese ältere Fabrikationsweise liess aber mehr und mehr in ihrer Rentabilität nach, in dem Maasse die grösseren vorhin erwähnten eigentlichen Stärkefabriken sich vervollkommneten und dadurch im Stande waren, die Stärke billiger herzustellen als vordem. Der Landwirth wurde hierdurch gezwungen, ebenfalls auf eine höhere Ausbeute an Stärke aus den Kartoffeln bedacht zu sein, ohne qualitativ an Rückständen für das Vieh eine Einbusse zu erleiden. Er sah sich veranlasst, nach beiden Richtungen hin durch Einführung besserer Apparate und vollkommenerer Methoden rationeller zu arbeiten. Fesca in Berlin, der sich um die Stärkefabrikation die vielfachsten Verdienste erworben hat, gebührt auch die Anerkennung, diese Fabrikation im landwirthschaftlichen Sinne wesentlich gehoben zu haben, indem er, wie aus der oben (S. 167) citirten Broschüre des Näheren zu ersehen ist, wirksamere Kartoffelreiben (Reiben mit Reibeisenblechschärfung) construirte und ausserdem in erfolgreicher Weise thätig war, für die Gewinnung der stickstoffhaltigen Stoffe (des Albumins) des Kartoffelfruchtwassers, für die Zwecke der Verfütterung. Die für diese Gewinnung von Fesca erfundenen Apparate und gegebenen Vorschriften werden jetzt ziemlich allgemein mit grossem Erfolge benutzt.

Die Weizenstärke, welche besonders für die Zwecke der feinen Appretur eine sehr gesuchte Waare war, scheint jetzt mehr und mehr durch die billigere Reisstärke, die zur Appretur viel geeigneter sein soll [1]), verdrängt zu werden. 100 Pfund der letzteren sollen bei der Appretur die Wirkung von 115 Pfund Weizenstärke haben und dabei rühmt man den mit Reisstärke präparirten Stoffen nach, niemals auf den Uebertrockencylindern anzukleben, wie dies so leicht bei der Weizenstärke der Fall ist.

Die Reisstärkefabrikation hat noch deshalb in den letzten Jahren so bedeutende Fortschritte gemacht, weil bei derselben der billige Abfallreis oder sogenannter Bruchreis aus den Reisschälfabriken mit Leichtigkeit benutzt werden kann, besonders seitdem man die Auflockerung der Körner resp. Lösung des Klebers derselben durch Quel-

[1]) Stenogr. Bericht d. Vereins deutsch. Stärkefabrikanten 1870, 40.

lung und Behandlung mit schwacher Aetznatronlauge hat richtig ausführen lernen.

Die Maisstärkefabrikation, welche begreiflich nur im südlichen Europa, wo Mais gebaut wird, eine lohnende ist, hat mit zwei grossen Schwierigkeiten zu kämpfen, erstens mit dem hohen Fettgehalt der Maiskörner, dann aber auch mit dem Umstande, dass die Cellulosebestandtheile der Körnerhülle nur sehr schwer von der Stärke getrennt werden können.

Das Aufschliessen der Maiskörner erfolgt (einer dem Verf. gemachten mündlichen Mittheilung Fesca's zufolge) am besten durch Einleitung einer Selbstgährung, welche durch Einquellen des Mais mit Wasser von 50^0 und öftere Erneuerung dieses Wassers bewirkt und unterhalten wird. Hierdurch wird die Hülle der Körner so weit erweicht, dass nun ein Zermalmen des Mais zwischen mehreren Walzenpaaren genügt, um die Stärke desselben auswaschen zu können. Am leichtesten zu verarbeiten soll der virginische Mais sein, der auch das Hauptmaterial für die Stärkefabrikation in Amerika ist.

Die erheblichsten Verbesserungen auf dem Gesammtgebiete der Stärkefabrikation sind fast ausschliesslich mechanischer Natur und betreffen, auf rasches Arbeiten und Arbeiterersparniss abzielend, hauptsächlich die Einführung der Arbeit mit Centrifugen und ein rationelleres Trockenverfahren für die gewonnene Stärke.

Die Centrifugalarbeit, welche zu Anfang der fünfziger Jahre in Frankreich sowie auch in Deutschland Aufnahme fand, ist besonders durch Einführung der von Fesca verbesserten Centrifugen dauernd gefördert und befestigt worden. Entgegen den älteren französischen Centrifugen, mit festen Lagern und Ingangsetzung von oben, construirte Fesca oben freilaufende mit elastisch-beweglichen Lagern, und es hat namentlich ein eigenthümlicher Apparat dieser Art unter dem Namen „Stärke-Raffinir-Centrifuge" eine grosse Verbreitung gefunden. Diese Centrifuge gestattet die Verarbeitung der Stärke in Form einer dicken Milch, bewirkt einen hohen Entwässerungseffect der Stärke und zeichnet sich dadurch aus, dass sie aus der in Verarbeitung befindlichen bereits sorgfältig gewaschenen Stärke immer noch ein gewisses Quantum dunkelgrauer „Schmutzstärke" ausscheidet, welches bei anderen Arbeitsmethoden in dem Fabrikate verblieben sein würde.

In neuerer Zeit hat Fesca seinen Centrifugen behufs gleichmässigeren Ganges noch einen Gleichgewichts-Regulator zugefügt, so dass mit Hilfe dieser „Regulator-Centrifugen" auch weniger flüssige Producte, wie die compacte „grüne Stärke", welche sich nur ungleichförmig in die Centrifugen einfüllen lässt, geschleudert und entwässert werden können.

Die Trocknung der gewonnenen Stärke, welche früher, sowie in kleineren Fabriken noch jetzt, auf mit Leinewand bespannten Rahmen

in der Wärme erfolgte und viel Handarbeit erforderte, wird jetzt ziemlich allgemein durch ein continuirlich wirkendes selbstthätiges Trockenverfahren herbeigeführt. Die in der Centrifuge möglichst entwässerte Stärke wird in Gestalt unregelmässiger Stücke durch einen Gurt-Elevator auf ein hochstehendes flaches und kreisrundes Sieb befördert, in welchem eine Bürste rotirt. Sie wird durch dieses Sieb hindurchgebürstet und fällt fein zertheilt in dünner gleichförmiger Schicht auf ein über zwei Walzen gespannt laufendes Segeltuch ohne Ende. Ein ganzes System solcher Tücher ohne Ende ist horizontal in geringen Abständen über einander derart angeordnet, dass die Stärkepartikelchen von dem oberen Tuche auf das zunächst darunter liegende fallen. Die Tücher, welche nur eine sehr geringe Fortbewegungsgeschwindigkeit haben, rutschen dabei über mit Dampf geheizte metallene Flächen fort, wodurch die Stärke erwärmt wird. Eine beständige, durch gute Ventilation bewirkte Lufterneuerung in dem Raume, der den Apparat enthält, befördert die Verdunstung des Wassers so rasch und bei so niedriger Temperatur, dass eine Kleisterbildung nicht stattfinden kann. Von dem untersten letzten Tuche gelangt die getrocknete Stärke dann mittelst eines Elevators in einen Mahlgang mit Beutelcylinder, wo sie fein gemahlen und gesiebt wird. Dieses letztere Vermahlen erfolgt hauptsächlich deshalb, weil die Stärke bei der vorbeschriebenen Art des Trocknens meist einen sehr schwach gelblichen Farbenton annimmt, der durch das Mahlen verschwindet. Dieser gelbliche Stich fällt um so geringer aus, je weniger Wasser die Stärke enthielt, letztere wird daher am besten vorher in der Centrifuge so weit als möglich entwässert, ein Verfahren, was übrigens für jedwede Art des nachfolgenden Trocknens von Wichtigkeit ist.

In Betreff der chemischen Zusammensetzung und Verwendung der Abfälle aus den Stärkefabriken liegen nachfolgende Mittheilungen vor.

Die Rückstände von der Kartoffelstärkefabrikation, welche, wie bereits früher bemerkt, einen hohen Werth als Viehfutter besitzen, zeigten einer Analyse zufolge, welche auf der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Jena ausgeführt wurde [1]), im bei 110° C. getrockneten Zustande folgende Zusammensetzung:

Asche	4·7	p. C.
Holzfaser	4·0	„
Stickstofffreie Substanz	60·0	„
Stickstoffhaltige Substanz	8·2	„
Wasser, bei 110° C. nicht entweichend .	23·1	„
	100·0	p. C.

1) Deutsch. Industrieztg. 1868, 496.

Mit Berücksichtigung des 85 p. C. betragenden Wasserverlustes bei 110° C. liess sich die Zusammensetzung wie folgt angeben:

Wasser	88·5 p. C.
Asche	0·7 „
Holzfaser	0·6 „
Eiweiss	1·2 „
Kohlehydrate	9·0 „
	100·0 p. C.

Die Asche bestand vorwiegend aus leicht löslichen Kalisalzen und phosphorsaurem Kalk.

Auch Fittbogen[1]) veröffentlichte die Resultate einer Untersuchung von Rückständen aus einer Kartoffelstärkefabrik.

Die Rückstände werden meistens theils roh, theils gedämpft verfüttert[2]), doch hat man auch anderweitige Verwendungen derselben angestrebt, so z. B. als Material für die Fabrikation von Papier[3]).

Der bei der Weizenstärkefabrikation als Nebenproduct abfallende Kleber, den man bis dahin meistens versucht hat als Nahrungsmittel für Menschen (Kleberbrod etc.) oder Thiere zu verwenden, wird nach Gintl[4]) in neuerer Zeit auch unter dem Namen Lucin als Surrogat für Albumin in der Zeugdruckerei mit gutem Erfolge benutzt.

Das aus Weizenstärkefabriken abfliessende Wasser, welches für die Nachbarschaft so oft Anlass zu Beschwerden liefert, oft sogar das Schliessen von Fabriken zur Folge hatte, ist von H. Vohl[5]) untersucht worden. Er fand darin ausser Ammoniak noch die flüchtigen Basen Aethyl-, Triäthyl- und Propylamin, ferner: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Benzoesäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, sowie geringe Mengen von Ameisensäure. Es enthielt ausserdem Leucin (kein Tyrosin), in Fäulniss begriffenen löslich gewordenen Kleber, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Phosphorsäure etc., sowie Alkalien und alkalische Erden.

Um den üblen Geruch des abfliessenden Wassers zu beseitigen, und die fernere Zersetzung des Klebers zu verhüten, versetzte der Verfasser dasselbe mit Kalkmilch im Ueberschuss, wodurch ein sich rasch absetzender Niederschlag entstand, während das klare überstehende Wasser seine üblen Eigenschaften verlor und abgeleitet werden konnte ohne fernere Unannehmlichkeiten zu zeigen. 100 l des Fabrikwassers gaben 4 Kg lufttrocknen Kalkniederschlag, der 11·7 p. C. Phosphorsäure und 0·46 p. C. Stickstoff enthielt.

1) Fittbogen, Ann. d. Landwirthsch. 1872, XII, 290. 2) Stenogr. Bericht d. Vereins d. Stärkefabrikanten Deutschlands 1873, 26. 3) Ebendaselbst 1873, 39. 4) Gintl, Dingl. pol. J. CCXIV, 225. 5) Vohl, Dingl. pol. J. CLXXXII, 325.

Ueber die Verunreinigung der Flüsse durch Industrie- und städtische Abfallstoffe und die Mittel dagegen veröffentlichte Ferd. Fischer[1]) einen ausführlichen, an interessantem Material reichen Artikel, in welchem auch der Abwasser aus Stärkefabriken gedacht ist. Auch sei noch auf ein in neuester Zeit erschienenes Buch desselben Verfassers[2]) unter dem Titel: „Die Verwerthung der städtischen- und Industrie-Abfallstoffe“, hier aufmerksam gemacht.

G. Bouchardat[3]) untersuchte die in den sauren Waschwassern der Stärkefabriken enthaltenen Alkohole.

Es bleibt nun noch übrig, der wichtigsten Verwendung des Stärkemehls, nämlich der Verarbeitung desselben auf Stärke- oder Traubenzucker und Stärkesyrup, zu gedenken. Diese Verarbeitung hat ebenfalls ganz ausserordentlichen Aufschwung genommen in dem Maasse als der Stärkezucker mehr und mehr zum Gallisiren und Petiotisiren der Weine, bei der Bierfabrikation als Surrogat des Malzzuckers u. s. w. benutzt worden ist. Wir müssen es uns versagen, auf die Fabrikation dieses Zuckers hier näher einzugehen und können dies um so mehr, als eine grosse Zahl der Verbesserungen in diesem Industriezweige, so namentich die Koch- und Verdampfmethoden der Säfte, ihre Entfärbung durch Knochenkohle, den in dem nachfolgenden Aufsatze beschriebenen Verfahrungsweisen der Rübenzuckerfabriken entlehnt ist. Hier genügt es, die wichtigste Literatur, so weit sie die neueren Vorschriften zur technischen Darstellung des Traubenzuckers im Grossen betrifft, namhaft zu machen.

Fr. Anthon[4]) beschrieb eine Methode zur Darstellung von reinem krystallinischen Stärkezucker.

A. Maubré[5]) liess sich ein Verfahren der Fabrikation von Stärkezucker durch Erhitzen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure unter hohem Drucke (6 Atmosphären) patentiren. Andere mehr oder weniger neue und eigenthümliche Verfahren wurden Margueritte[6]) für Frankreich und E. Gibou, L. Dusart und C. Bardy[7]) für England patentirt.

Eine sehr ausführliche Schilderung der Fabrikation von Stärkesyrup, Stärkezucker und Biercouleur ist von C. Krötke[8]) veröffent-

[1]) Fischer, Dingl. pol. J. CCXI, 200; Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1874, 560. [2]) Derselbe, Leipzig 1875 bei Quandt & Händel. [3]) Bouchardat, Compt. rend. LXXVIII, 1145. [4]) Anthon, Dingl. pol. J. CLXVIII, 456; Pol. Centralbl. 1863, 1181; Pol. Notizbl. 1863, 154; Chem. Centralbl. 1864, 144. [5]) Maubré, Dingl. pol. J. CLXXV, 309; Pol. Centralbl. 1865, 544; Pol. Notizbl. 1865, 327; Chem. Centralbl. 1865, 720; Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1865, 115. [6]) Margueritte, Ber. chem. Ges. 1873, 89. [7]) Gibou, Dusart, Bardy, Ebendaselbst, 1873, 205. [8]) Krötke, Vierteljahrsschr. f. techn. Chem. 1870, 449; Dingl. pol. J. CC, 139; CCIV, 243; Pol. Centralbl. 1870, 1689; 1872, 881; Pol. Notizbl. 1871, 81; Chem. Centralbl. 1871, 183.

licht worden, unter Anführung der hierzu in Benutzung stehenden Apparate.

Ganz besonders zu empfehlen ist hier noch das soeben erschienene, sehr ausführliche „Handbuch der Stärkefabrikation" von Ladislaus von Wagner [1]), welches auch die mit der Stärkefabrikation verwandten Industriezweige, nämlich die Dextrin-, Stärkesyrup- und Stärkezuckerfabrikation, umfasst. Dem Werke ist ein aus 11 Tafeln bestehender, 128 Abbildungen enthaltender Atlas beigegeben.

Ueber Darstellung der Zuckercouleur sehe man auch ferner noch Ed. Assmuss [2]) und Th. Sherlock [3]).

Ueber Stärke auf der Wiener Weltausstellung vergl. auch: C. E. Thiel, Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie. Sect. Mehl und Mehlfabrikate von J. J. van den Wyngaert u. C. E. Thiel. III. Die Stärkemehlarten. Amtlicher Bericht der Centralcommission des deutschen Reiches. Bd. I, Heft 3, S. 175.

1) v. Wagner, Weimar 1876 bei B. Fr. Voigt. 2) Assmuss, Die Fabrikation der Zuckercouleur etc., Berlin 1866 bei J. Springer. 3) Sherlock, Dingl. pol. J. CLXXXV, 236; Pol. Centralbl. 1867, 1215.

Auszeichnungen für Stärke und Stärkefabrikate auf der Wiener Weltausstellung.

Fortschrittsmedaille.

	Belgien.		
Remy, E. & Co.	*Wygmael (bei Löwen, Brabant)*	[63]	Einführung und Entfaltung der Reisstärke-Industrie in Belgien.
	Deutsches Reich.		
Actiengesellschaft: Stärkezuckerfabriks-A.-G.	*Frankfurt a. O.*	[422]	Stärkezucker, Stärkesyrup und Couleurs.
	Grossbritannien.		
Berger, Samuel & Company	*London*	[65]	Einführung eines industriellen Verfahrens der Stärkebereitung aus Reis.
Jones, Orlando & Company	*London*	[43]	Erstes Einführen eines industriellen Verfahrens der Stärkebereitung aus Reis.
	Oesterreich.		
Chiozza, Luigi	*Molin di Fredde (Küstenland)*	[367]	Verbesserte Methode der Stärkebereitung.

Nordamerika.

Erkenbrecher, Andrew St. Bernard Starch-Works	*Cincinnati* (*Ohio*)	[105]	Verbesserungen in der Anlage von Stärkefabriken und vervollkommnetes Verfahren zur Gewinnung von Maisstärke.

Verdienstmedaille.

Deutsches Reich.

Bassermann, Herschel & Dieffenbacher	*Mannheim* (*Baden*)	[426]	Stärke und Stärkefabrikate.
Berliner, A.	*Mittel-Neuland* (*Schlesien, Preussen*)	[410]	Stärke und Stärkederivate.
Best, Gebrüder	*Osthofen* (*Hessen*)	[428]	Stärkezucker.
Bestelmeyer, A. & Co.	*Langenau* (*Württemberg*)	[424]	Stärke und Stärkefabrikate.
Blumenthal & Krieg	*Denkwitz* (*Schlesien, Preussen*)	[408]	Stärke und Stärkederivate.
Friedel, Max	*Dahsau* (*Schlesien, Preussen*)	[406]	Stärke und Stärkederivate.
Grosheinz & A. Scheurer	*Logelbach* (*Elsass-Lothringen*)	[429]	Stärke und Stärkefabrikate.
Loeflund, Ed.	*Stuttgart* (*Württemberg*)	[447 Gr. IV]	Malzpräparate.
Reimann & Gebrüder Renz	*Durlach* (*Baden*)	[427]	Stärke und Stärkefabrikate.
Schram, Peter Joseph	*Neuss* (*Rheinprovinz, Preussen*)	[415]	Stärke.
Wiesand, Georg	*Lendschütz* (*Schlesien, Preussen*)	[407]	Stärke und Stärkederivate.

Oesterreich.

Erste böhmische Stärke- und Zucker-A.-F.	*Tynischt a. d. Adler bei Adlerkosteletz* (*Böhmen*)	[355]	Stärke und Derivate.
Rohan Camillo, Fürst, Kartoffelstärke-Fabrik	*Dařewitz-Swisau* (*Böhmen*)	[390]	Stärke und Dextrin.
Gärtner, Johann Friedrich jun.	*Rannersdorf* (*Nieder-Oesterreich*)	[375]	Gummi-Surrogate.
Salm Reifferscheid, Franz Altgraf	*Světla* (*Böhmen*)	[426 u. Gr. II. 50/35]	Stärke, Dextrin, Getreide und Leguminosen.

Nordamerika.

Fox, George	*Cincinnati* (*Ohio*)	[111]	Stärkemehl.
Morningtar, Chas.	*Newyork*		Stärke.

Anerkennungsdiplom.

Deutsches Reich.

Actiengesellschaft für schlesische Leinenindustrie	*Freiburg* (*Schlesien, Preussen*)		Stärke.

HUNDHAUSEN, ROBERT	*Hamm (Westfalen, Preussen)*	[420]	Stärke.
JANSEN, WILHELM	*Duisburg (Rheinprovinz, Preussen)*	[414]	Stärke.
KRIEG, FRIEDRICH	*Alt-Tschau (Schlesien, Preussen)*	[409]	Dextrin.
KRUSE, WILHELM	*Stralsund (Pommern, Preussen)*	[418]	Stärke.
LAIBLE, DAVID	*Ulm (Württemberg)*	[423]	Stärke und Syrup.
MACK, JOHANNES	*Ulm (Württemberg)*	[425]	Stärke.
SCHÖNFELDT, A.	*Heiligenhafen (Schleswig-Holstein, Preussen)*	[416]	Stärke.
THAMM, JOSEPH	*Kl. Wierau (Schlesien, Preussen)*	[412]	Stärke.
	Grossbritannien.		
NICOLL, D. & Co.	*London*	[62]	Feuersichere Stärke.
PARSONS, FLETSCHER & Co.	*London*	[60]	Stärke.
HAGENAUER, F. A.	*Lake Wellington*	[40]	Arrow-root.
STEWART, M. & Co.	*Richmond*	[88]	Stärke.
	Italien.		
BARBIERI, FRACCAROLI & Co.	*Venedig*	[248]	Stärke.
GIORDANI FRATELLI	*Salerno*	[262]	Stärke.
GIUNTA SPECIALE DI SALERNO	*Salerno*	[264]	Stärke.
SCHLÄPFER, WENNER E Co.	*Salerno*	[260]	Stärke.
	Oesterreich.		
BLOCH, DAVID	*Jungbunzlau (Böhmen)*	[362]	Dextrin.
FIEDLER, HUGO	*Bruck a. d. Leitha (Nieder-Oesterreich)*	[374]	Stärke.
GESSNER, POHL & Co.	*Müglitz (Mähren)*	[376]	Stärke und Kleber.
WAWRIK, FRANZ	*Gaudenzdorf bei Wien (Nieder-Oesterreich)*	[442]	Stärke.
	Russland.		
EPSTEIN, METSCHUSLAUS	*Sachry (Gouv. Lublin)*	[79]	Stärke.
	Spanien.		
TATO, ANTONIO Y Co.	*Salamanca*	[7 Gr. IV]	Stärke.

Vergl. auch die unter Gruppe IV „Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie“ vermerkten Auszeichnungen.

Rübenzuckerfabrikation.

Von Dr. C. Scheibler,

Director des chemischen Laboratoriums des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs.

Mit der Entdeckung des krystallisirbaren Zuckers im Safte der Runkelrüben (*Beta cicla*), welche im Jahre 1747 durch Marggraf[1]) erfolgte, war ein Schritt geschehen, der seitdem von weitgreifender Bedeutung für Europa geworden ist, indem diese Entdeckung nicht allein dem überseeischen Handel mit Zucker eine andere Richtung gegeben, Europa mehr und mehr von dem Bezuge dieses tropischen Erzeugnisses unabhängig und den Zucker erst zu einem allgemeineren, auch den unbemittelten Volksclassen zugänglichen Nahrungsmittel gemacht hat, sondern besonders auch, indem dieselbe auf die Entwickelung der Landwirthschaft im Allgemeinen und Hebung der Volkswohlfahrt den segensreichsten Einfluss ausgeübt hat.

Die Entdeckung Marggraf's blieb, trotzdem sie anfangs das grösste Aufsehen erregte, zunächst ohne praktische Folgen, bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts Franz Carl Achard, ein Schüler Marggraf's und Nachfolger desselben als Director der physikalischen Classe der Akademie zu Berlin, die Entdeckung seines berühmten Lehrers im Grossen auszunutzen suchte und die erste Rübenzuckerfabrik im Jahre 1801 zu Cunern in Schlesien errichtete[2]). Die Bestre-

[1]) Andreas Sigismund Marggraf, Director der physikalischen Classe der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, wurde am 3. März 1709 zu Berlin geboren und starb daselbst am 7. Aug. 1782. [2]) Achard wurde am 28. April 1753 zu Berlin geboren und starb am 20. April 1821 auf seinem Gute Cunern. Ueber die rastlosen Bemühungen desselben zur Begründung einer europäischen Zuckerfabrikation sehe man die zur Feier des 25jährigen Bestehens des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs herausgegebene Festschrift: „Actenstücke zur Geschichte der Rübenzuckerfabrikation in Deutschland während ihrer ersten Entwickelung“, von Dr. C. Scheibler, Berlin 1875, Feister'sche Buchdruckerei.

bungen Achard's, eine Zuckerfabrikation aus Rüben zu begründen, sowie auch die gleichen von Hermbstädt, Lampadius, Koppy u. A. hatten in dem ersten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts, wegen zahlreicher technischer Schwierigkeiten und mangelhafter Arbeitsmethoden, zunächst nur wenig Erfolg und liefen Gefahr in Vergessenheit zu gerathen. Erst in der Zeit der durch Napoleon I. decretirten Continentalsperre, welche dem Colonialzucker die Häfen des Continents verschloss, erhielt die Rübenzuckerfabrikation, in Folge der ausserordentlich hohen Zuckerpreise, eine begünstigte Entwickelung und es entstanden sowohl in Deutschland als Frankreich zahlreiche Fabriken, die aber mit dem Sturze Napoleon's fast alle wieder eingingen. Nur einzelne französische Fabriken, die im Vertrauen auf eine längere Regierungsdauer Napoleon's mit solideren Einrichtungen versehen worden waren, hielten sich.

Die Fabrikation nahm dann auch bald mit Hilfe der Chemie und Mechanik einen besseren Fortgang und es gelang unter Benutzung des Dampfes beim Kochen, sowie besonders durch Anwendung der Knochenkohle den Zucker reiner und in reichlicherer Menge als früher darzustellen. Frankreich zählte im Jahre 1828 bereits 103 Fabriken, in welchen circa 60 000 Ctr. Zucker producirt wurden.

In Deutschland entwickelte sich die Rübenzuckerfabrikation erst wieder zu Ende der zwanziger und Anfang der dreissiger Jahre, um dann namentlich vom Jahre 1840 ab dauernde Fortschritte zu machen und zuletzt einen wahrhaft riesigen Aufschwung zu nehmen, wie sich aus der nachfolgenden Tabelle ergiebt, welche vom Jahre 1840 ab, von wo die Rübenzuckerfabrikation besteuert wurde, auf Grund genauer statistischer Erhebungen entworfen worden ist.

Rübenzucker-Production
des Zollvereins, beziehentlich des Zollgebietes des Deutschen Reichs, während der Betriebsjahre 1836/37 bis 1873/74.

Betriebs-jahr	Zahl der activen Rübenzucker-Fabriken	Verar-beitete grüne Rüben	Produ-cirter Roh-zucker	Entrichtete Steuer		Rübenverbrauch zu 1 Z.-Ctr. Rohzucker	Zucker-Consum pro Kopf der Bevölkerung
				pro Z.-Ctr. Rüben	Brutto		
		Z.-Ctr.	Z.-Ctr.	Sgr.	Thlr.	Z. Ctr.	Pfd.
1836/37	122	506 923	28 162	—	—	18·00	4·09
1837/38	156	2 763 942	153 552	—	—	18·00	4·28
1838/39	159	2 904 208	163 158	—	—	17·80	4·44
1839/40	152	4 405 637	253 198	—	—	17·40	4·58
1840/41	145	4 829 734	284 102	1/4	40 248	17·00	4·71
1841/42	135	5 131 516	314 817	1/2	85 425	16·30	4·84
1842/43	98	2 475 745	154 734	1/2	41 262	16·00	4·98
1843/44	105	4 349 667	286 162	1/2	72 494	15·20	5·12
1844/45	98	3 890 404	259 360	1 1/2	194 520	15·00	5·26
1845/46	96	4 455 092	303 068	1 1/2	222 755	14·70	5·40
1846/47	107	5 633 848	402 418	1 1/2	281 692	14·00	5·53
1847/48	127	7 676 772	536 837	1 1/2	383 839	14·30	5·67
1848/49	145	9 896 718	717 154	1 1/2	494 836	13·80	5·80
1849/50	148	11 525 671	847 475	1 1/2	576 284	13·60	5·99
1850/51	184	14 724 309	1 066 979	3	1 472 431	13·80	6·18
1851/52	234	18 289 901	1 261 372	3	1 828 990	14·50	6·37
1852/53	238	21 717 096	1 696 648	3	2 171 710	12·80	6·57
1853/54	227	18 469 890	1 420 761	6	3 693 978	13·00	6·76
1854/55	222	19 188 402	1 572 820	6	3 837 680	12·20	7·08
1855/56	216	21 839 799	1 747 184	6	4 367 960	12·50	7·40
1856/57	233	27 551 208	2 071 519	6	5 510 242	13·30	7·71
1857/58	249	28 915 134	2 409 594	6	5 783 027	12·00	8·03
1858/59	257	36 668 557	2 887 288	7 1/2	9 167 139	12·70	8·35
1859/60	256	34 399 317	2 915 196	7 1/2	8 599 829	11·80	8·50
1860/61	247	29 354 032	2 530 520	7 1/2	7 338 508	11·60	8·65
1861/62	247	31 692 394	2 515 269	7 1/2	7 923 099	12·60	8·81
1862/63	247	36 719 259	2 760 847	7 1/2	9 179 815	13·30	8·96
1863/64	253	39 911 520	3 023 600	7 1/2	9 977 880	13·20	9·11
1864/65	270	41 641 204	3 413 214	7 1/2	10 410 301	12·20	9·26
1865/66	295	43 452 773	3 713 912	7 1/2	10 863 193	11·70	9·41
1866/67	296	50 712 709	4 024 818	7 1/2	12 678 177	12·60	9·55
1867/68	293	40 593 392	3 300 276	7 1/2	10 148 348	12·30	9·70
1868/69	295	49 953 656	4 162 805	7 1/2	12 488 414	12·00	9·87
1869/70	296	51 691 738	4 343 844	8	13 784 463	11·90	10·40
1870/71	304	61 012 912	5 259 734	8	16 270 110	11·60	10·93
1871/72	311	45 018 363	3 783 324	8	12 004 897	11·90	11·46
1872/73	324	63 631 015	5 173 262	8	16 968 261	12·30	12·00
1873/74	337	70 508 871	5 779 442	8	18 802 366	12·20	12·53
1874	340						

Die Tabelle zeigt, dass sich seit dem Betriebsjahre 1840/41 die Zahl der deutschen Fabriken von 145 auf 337, also im Verhältniss von 1 : $2^1/_3$, die Menge der verarbeiteten Rüben bei stetiger Vergrösserung der einzelnen Fabrikanlagen von 4·8 Mill. Ctr. auf 70·5 Mill. Ctr., also im ungefähren Verhältniss von 1 : 15, und die Menge des gewonnenen Rohzuckers mit Hilfe der technischen Fortschritte sogar von 284 000 Ctr. auf 5 880 000 Ctr. oder im Verhältniss von 1 : 20 gesteigert hat. Während man im Jahre 1840/41 noch 17 Ctr. Rüben zur Herstellung eines Centners Rohzucker gebrauchte. waren in den letzten Jahren hierzu durchschnittlich nur etwa 12 Ctr. Rüben erforderlich.

Auch der Zuckerverbrauch hat sich sehr erheblich, und zwar von 4·71 Pfd. pro Kopf der Bevölkerung im Jahre 1840/41 auf 12·53 Pfd. im Jahre 1873/74 gesteigert.

Die Steuer erreichte im Campagnejahre 1873/74 die vordem noch nicht dagewesene Höhe von 18 820 074 Thlr. Nach Hinzurechnung der Eingangsabgaben von importirtem Zucker und nach Abzug der Steuerrückvergütungen für Zuckerexporte ist als Gesammtertrag der Abgaben vom Zuckerverbrauch für die Campagne 1873/74 eine

Summe von 20 214 543 Thlr.

erzielt worden. In der Campagne

1872/73 hatte diese Summe 18 277 044 „

und 1871/72 „ „ „ 14 879 000 „

betragen. Der Durchschnitt dieser drei Perioden

ergiebt einen Jahresertrag von 17 790 000 „

als Einnahme der Reichscasse.

Eine Zusammenstellung der Abgabenerträge von den wichtigeren Verbrauchsartikeln zeigt, dass kein anderer Artikel der Reichscasse gleich hohe Erträge zuführt. Es betrug nämlich[1]):

der Nettoertrag der Zölle und Reichssteuern im Durchschnitt der Jahre 1871 bis 1873

beim Zucker	17 790 000 Thlr.
„ Branntwein	13 476 000 „
„ Salz	12 600 000 „
„ Kaffee	10 785 000 „
„ Taback	5 129 000 „
„ Bier	4 889 000 „

Die Gesammtproduction an Zucker aus verschiedenen Pflanzen auf der ganzen Erde wurde für das Betriebsjahr 1870/71 auf rund $55^1/_3$ Millionen Centner geschätzt[2]). Hiervon kommen auf:

1) Nach der Statistik des Deutschen Reichs Bd. VIII, Hft. IV, Abthl. I, 129. 2) Deutsche Industrie-Zeitung, Jahrg. 1872, 460.

Zucker aus Zuckerrohr, Ahorn, Sorgho und anderen Pflanzen	36·5 Mill. Ctr.
Zucker aus Rüben	18·8 „ „
	55·3 Mill. Ctr.

An dieser Zuckerproduction aus Rüben betheiligten sich die einzelnen europäischen Länder wie folgt:

Frankreich	mit	5 781 660 Ctr.
Deutschland	„	5 259 734 „
Oesterreich und Ungarn	„	3 645 600 „
Russland und Polen	„	2 700 000 „
Belgien	„	1 114 780 „
Niederlande und andere Länder	„	350 000 „
		18 851 774 Ctr.

Für dasselbe Betriebsjahr 1870/71 wird die Anzahl der Rübenzuckerfabriken in den europäischen Ländern wie folgt angegeben [1]):

Frankreich	483 Fabriken,
Deutschland	310 „
Oesterreich und Ungarn	228 „
Russland und Polen	481 „
Belgien	135 „
Holland	20 „
Schweden	4 „
Grossbritannien	1 „
Italien	1 „
	1663 Fabriken.

Die in einer fortdauernden Zunahme begriffene Zuckerconsumtion in den civilisirten Ländern der Erde wurde für das Jahr 1867 wie folgt geschätzt [2]):

[1]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein, Jahrg. 1871, S. 154. — (Wird in der Folge kurz als „Zeitschrift“ bezeichnet.)

[2]) Aus Produce Market's Review durch Journal des Fabr. de sucre VIII, Nro. 38 und 42; im Auszuge.

	Zucker-consumtion pro Kopf Zollpfund		Zucker-consumtion pro Kopf Zollpfund
Neu-Süd-Wallis . . .	92·09	Oesterreich	3·00
Victoria	88·19	Zollverein	10·00
Süd-Australien . . .	63·66	Spanien	6·52
Tasmania	2·08	Vereinigte Staaten . .	37·11
Neu-Seeland	83·06	Hansestädte	18·30
Queensland	78·72	Dänemark	12·50
Canada	14·21	Italien und päpstliche Staaten	8·90
Prince-Eduard-Inseln	6·87	Portugal	9·20
Neufoundland	8·55	Belgien	10·00
Britisch Columbia . .	0·05	Schweiz	9·32
Natal	0·46	Griechenland	5·40
Gibraltar	35·46	Polen	4·50
Malta	13·41	Russland	3·22
Grossbritannien . . .	44·15	Türkei	3·00
Holland	14·86		
Frankreich	17·68		

Hiernach zeigen Grossbritannien mit Einschluss seiner Colonien und die Vereinigten Staaten die grösste Consumtion, nämlich durchschnittlich $41\frac{1}{2}$ Pfd. pro Kopf der Bevölkerung; demnächst folgen Frankreich, Italien, Spanien und Belgien mit $12\frac{1}{3}$ Pfd. pro Kopf, dann Deutschland, Oesterreich, Holland und Dänemark mit $7\frac{1}{3}$ Pfd. und zuletzt Russland, Griechenland und die Türkei mit $3\frac{1}{3}$ Pfd. Zucker pro Kopf der Bevölkerung.

Die Bedeutung des sich mehr und mehr ausbreitenden Rübenbaues für die Landwirthschaft ergiebt sich am besten aus der Thatsache, dass das gegenwärtig in Deutschland alljährlich mit Rüben bebaute Areal etwa 18 Quadratmeilen beträgt. Der Werth des auf dieser Fläche erzielten Rohzuckers kann auf rund 60 Mill. Thlr. veranschlagt werden, wozu aber noch der Werth der entfallenden Melasse mit etwa 2 Mill. Thlr. gerechnet werden muss. Diese Summen repräsentiren aber nicht allein den Werth, den die Landwirthschaft aus dem Rübenbau erzielt, denn ausser den genannten beiden Producten, welche mit Ausnahme eines geringen Antheils Melasse in den Handel übergehen, verbleiben der Landwirthschaft noch Rübenrückstände und Abfälle als

Viehfutter im ungefähren Werthe von $5^1/_4$ Mill. Thlr. und ausserdem kommen ihr bedeutende Mengen producirten Düngers zu Gute. Der beträchtlichste Nutzen aber, welcher der Landwirthschaft aus dem Rübenbau erwächst, ist ein indirecter; er entspringt aus den Anforderungen, den die Rübencultur an die Bodenbearbeitung stellt. Die Tiefcultur, die Benutzung der Drill-, Dibbel- und Hackmaschinen, die rationelle Anwendung künstlicher Düngemittel etc. haben die Ertragsfähigkeit der Aecker ausserordentlich gesteigert, so dass trotz des sehr ausgedehnten Zuckerrübenbaues nicht weniger, sondern mehr Getreide von den Aeckern gewonnen wird, die Butter- und Käsefabrikation nicht abgenommen hat und die Fleischproduction sich fortwährend in der Zunahme befindet. Dabei haben diese erfreulichen Thatsachen der arbeitenden Bevölkerung des platten Landes gleichzeitig Gelegenheit zum grösseren Verdienst, namentlich lohnende Beschäftigung während der Wintermonate und dadurch Verbesserung ihrer Lage gegeben.

Das Rohmaterial für die Zuckerfabrikation, von dessen guter Beschaffenheit vor Allem der Erfolg der Arbeit abhängig ist, ist bekanntlich die Rübe (*Beta cicla*, Runkelrübe, Zuckerrübe, Mangold, Turnips, Rummel), welche durch Cultur und Bastardirung in vielfachen Spielarten aus der ursprünglich am Meeresstrande des südwestlichen Europas (spanische und portugiesische Küste) vorkommenden wilden Stammpflanze (*Beta maritima*) hervorgegangen ist. Letztere gehört der Familie der meldenartigen Gewächse (*Chenopodeen*, *Atripliceen*) an und ist eine zweijährige Pflanze, welche im zweiten Jahre einen Blüthenstengel treibt und Samen trägt.

Man ist vielfach bestrebt gewesen, durch Veredelung der Rübe zu einer constanten und namentlich zuckerreichen Spielart derselben zu gelangen, wofür das in Deutschland bestehende Steuergesetz, welches den Rohstoff nach dem Gewicht belastet, begreiflich besonders anregend war. Es haben sich in dieser Beziehung die Rübenzüchter Knauer für deutsche und Vilmorin für französische Verhältnisse besonders verdient gemacht und sind durch dieselben bereits viele beachtenswerthe Schritte geschehen, obgleich man nicht sagen kann, dass das gewünschte Ziel schon erreicht, oder alle hierbei sich geltend machenden Einflüsse, wie Individualität des Samens, Bodenqualität, Culturmethode, Düngerart etc. richtig erkannt und ausgenutzt worden wären. Knauer ist bei seinen Züchtungen besonders bestrebt gewesen, Rüben von edler Form: conische, nach der Wurzelspitze hin allmälig sich verjüngende Gestalt, zu erzielen, da die Erfahrung lehrt, dass solcher Art gestaltete Rüben reine zuckerreiche Säfte besitzen; wohingegen Vilmorin unter Vernachlässigung der äusseren Form lediglich den Zuckerreichthum des Rübensaftes im Auge gehabt hat. Die von Vilmorin mit grosser Mühe und Ausdauer cultivirte Rübe entspricht daher, trotz ihres Zuckerreichthums, wenigstens für deutsche

Verhältnisse den Erwartungen nicht, weil sie nur geringe Ernten liefert, ihre Gestalt bei der Verarbeitung Schwierigkeiten bereitet und sie überdies weniger Saft besitzen soll. Aus den zur Zeit vorliegenden Erfahrungen lassen sich für die Züchtung zuckerreicher Rüben im Allgemeinen nur die Hauptregeln ableiten, dass man:

1. zunächst nur Rübenexemplare von edler äusserer Form aus einer als zuckerreich und saftrein erkannten Sorte entnimmt, und

2. von diesen wiederum nur diejenigen als Samenrüben auswählt, welche ein hohes Volumgewicht besitzen.

Auf diesen letzteren Umstand hatte ich vor längerer Zeit schon Gelegenheit aufmerksam zu machen, gestützt auf zahlreiche Untersuchungen über Rüben verschiedener Abstammung[1]), woraus ich folgende Schlüsse zog:

1. Das Volumgewicht des Rübenkörpers ist ausnahmslos kleiner, als das specifische Gewicht des in demselben befindlichen Saftes.

2. Das Volumgewicht der Rüben schwankt für die grössere Mehrzahl derselben (etwa für 85 p. C.) innerhalb der Grenzen 1·0300 und 1·0600; es kann in einzelnen Fällen sinken bis auf etwa 1·0100 und steigen bis gegen 1·0700 als äusserste Grenzwerthe.

3. Schwere Rüben (von über 1 bis 2 Pfund Gewicht) zeigen im Allgemeinen ein niedrigeres Volumgewicht und einen kleineren Werthsquotienten ihres Saftes, als leichte Rüben (von $^1/_2$ Pfund und darunter).

4. Specifisch schwere Rüben zeigen im Allgemeinen einen kleineren Nichtzuckergehalt und besseren Zuckerquotienten des Saftes, als die specifisch leichten Rüben; doch scheint dieser Zusammenhang ein um so weniger zutreffender zu werden, je leichter die Rüben sind.

5. Die gleichzeitig in den Rüben neben ihrem Safte sich vorfindende Luft schliesst die Möglichkeit einer Abscheidung schlechter Rüben von verarbeitungswürdigen durch ein auf das Volumgewicht derselben sich gründendes Verfahren aus.

6. Es erscheint jedoch immerhin empfehlenswerth, für die Samenzucht Rüben von hohem Volumgewicht auszuwählen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die fortgesetzten Bestrebungen zur Züchtung einer besonders zuckerreichen und saftreinen, dabei gleichzeitig hohe Ernteerträge liefernden Rübensorte mit der Zeit von günstigen Erfolgen begleitet sein werden und das landwirthschaftliche, für deutsche Verhältnisse besonders wichtige Problem, von einer gegebenen Ackerfläche ein Maximum an Zucker in Gestalt eines Minimums an Rüben zu erzielen, seine praktische Lösung erfahren wird.

[1]) Scheibler, Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht des Körpers der Zuckerrüben und der Zusammensetzung des Saftes derselben. Zeitschrift 1867, S. 625.

Hand in Hand mit diesen Bestrebungen gehen die Forschungen über zweckmässigste Düngung und Bodenbearbeitung, welche einen sehr erheblichen Einfluss auf die Ernteresultate ausüben. Ist es auch noch nicht gelungen, in dieser Beziehung allgemein gültige Gesetze aufzustellen, so ist doch an der Erweiterung unserer Kenntnisse so viel und von so Vielen gearbeitet worden, dass dadurch eine immer klarere Erkenntniss der Vorgänge und Einflüsse angebahnt wurde. Die Bemühungen, durch Cultur der Rüben in künstlichen Nährflüssigkeiten die Lebensbedingungen dieser Pflanze in ähnlicher Weise zu erforschen, wie dies bei anderen gelungen ist, haben zu erfolgreichen Resultaten noch nicht geführt, weil diese Cultur ganz aussergewöhnliche Schwierigkeiten bietet. Indem wir es uns leider versagen müssen, dieses umfangreiche Thema erschöpfend zu behandeln, wollen wir nur erwähnen, dass die Nothwendigkeit der Zufuhr der bekannten Pflanzennährstoffe zwar, wie nicht anders zu erwarten, aus allen Untersuchungen hervorgeht, dass aber die Form, in welcher die Zufuhr zu leisten, und die Art, wie diese Zufuhr bei der grossen Cultur zu bewirken ist, noch nicht endgültig hat festgestellt werden können.

Das Kali steht als Düngemittel für Zuckerrüben begreiflich obenan, da diese Planze dem Boden erhebliche Mengen des genannten Alkalis entnimmt, welches meist in der Form von Melasse oder Schlempekohle verwerthet wird, statt dem Acker zurückgegeben zu werden. Das dem Boden Entnommene muss daher aus anderen Quellen Ersatz finden und es durfte die Entdeckung der Stassfurter Kalisalzlager, welche diesen Ersatz in billiger Weise ermöglichen, um so mehr als ein glückliches Ereigniss für den Zuckerrübenbau bezeichnet werden, als die von Liebig mit prophetischem Blick vorausgesehenen „Erscheinungen der Bodenausraubung“ sich bereits hier und dort in bedenklicher Weise zu zeigen anfingen. Dr. A. Frank in Stassfurt hat das Verdienst, zuerst auf die Stassfurter Hilfsquellen aufmerksam gemacht und die Nothwendigkeit des Kali-Ersatzes beim Rübenbau in Erinnerung gebracht zu haben; wir verweisen in dieser Beziehung auf dessen Aufsatz über Kalidüngmittel (vergl. I. S. 384 dieses Berichtes).

Ausser den Bestrebungen Frank's, welche auf eine zweckmässige Anwendung der Kalidüngung gerichtet waren, sind hier als besonders hervorragend noch die Vegetationsversuche von Liebig, Nägeli und Zöller, worüber letzterer berichtete [1]), sowie die von Stohmann [2]) und die von Kohlrausch und Petermann [3]) zu nennen, welche alle die Erkenntniss des Einflusses verschiedener Düngemittel, namentlich der kalihaltigen beim Rübenbau, wesentlich gefördert haben. Dagegen haben die zahlreichen, vor einigen Jahren noch in grosser Gunst ste-

[1]) Zöller, Journ. f. Landwirthsch. 1866, 80 und 469; Zeitschrift 1866, 503; 1867, 229. [2]) Stohmann, Zeitschrift 1869, 273. [3]) Kohlrausch u. Petermann, Oekon. Fortschr. 1870, No. 37 bis 40; Zeitschrift 1872, 371.

henden Felddüngungs- und Ackerbauversuche, und zwar sowohl die in kleinerem als auch in grösstem Maassstabe ausgeführten, im Allgemeinen nur unverwerthbare Resultate geliefert, was nicht befremden kann, weil die Einflüsse derjenigen Factoren, welche man bei diesen Versuchen nicht beherrscht — nämlich Klima, Witterung, Menge und Vertheilung der atmosphärischen Niederschläge etc. —, bei weitem mächtiger sind, als die geringen Abänderungen, welche man innerhalb der praktisch gesteckten Grenzen an der Düngung vorzunehmen im Stande ist. Das eben Gesagte wird durch die neuesten mühevollen und ausgedehnten Versuche Hanamann's [1]) in der bestimmtesten und klarsten Weise bestätigt.

Mit fortschreitender Ausbreitung des Rübenbaues hat man vielfach die Vermehrung von den Rüben schädlichen Insecten wahrgenommen; diese sind unter Umständen in verheerender Weise aufgetreten. Keines der dagegen angewandten künstlichen Mittel hat einen durchgreifenden Erfolg erzielen lassen und es ist nur immer wieder auf den Schutz und die Hegung von insectenfressenden Vögeln hinzuweisen. Ausserdem zeigen sich oft an den Blättern und der Wurzel der Rübe verschiedene Schmarotzer, pflanzlicher sowohl als thierischer Herkunft, welche die Rübenernten bald mehr oder weniger schädigen. Zu den gefährlichsten pflanzlichen Parasiten zählen hauptsächlich Pilze *(Uromyces betae, Tulasne, Peronospora betae, Schacht, Rhyzoctonia violacea, Tul., Helminthosporium rhyzoctonon, Depacea betaecola, De Candolle etc.)*, während der gefürchtetste thierische Feind der Rübenwurzel, die „Rübennematode", ein zur Classe der Fadenwürmer zählender Parasit von mikroskopischer Kleinheit ist, dessen trächtige Weibchen als milchweisse, den Sandkörnern ähnliche Körperchen den Wurzelfasern der Rüben dicht ansitzen. Sie wurden im Jahre 1859 von Schacht entdeckt und sind seitdem auch an den Haferwurzeln beobachtet worden. Vielfache wissenschaftliche Forschungen haben die Lebensbedingungen und Erscheinungen dieser Schmarotzer festgestellt und mancherlei Regeln für den Rübenbau sind aus diesen Untersuchungen hervorgegangen, doch müssen wir uns darauf beschränken, hier nur auf die wichtigsten dieser Arbeiten hinzuweisen [2]).

Mehr als für jede andere Industrie ist für die Rübenzuckerfabrikation die Kenntniss der näheren Beschaffenheit und Zusammensetzung des Rohmaterials von der grössten Wichtigkeit. Bei dem in Deutschland

[1]) Hanamann, Centralbl. f. Agriculturchemie III, 21; Zeitschrift 1874, 742.

[2]) Schacht, Zeitschrift 1859, 175, 239 und 375; 1861, 136 und 1862, 114. — Kühn, Zeitschrift des Landw. Centralvereins der Provinz Sachsen 1869, No. 2, 1870, No. 12; Zeitschrift 1869, 370 und 1871, 20 und 50. Annalen der Landw. 1873, 575; auch Zeitschrift 1873, 818, Landw. Jahrbücher III, 47; auch Zeitschrift 1874, 149. — Schmidt, Zeitschrift 1871, 1. — Elliesen, J. Landw. XXII, 397 und XXIII 230; auch Zeitschrift 1875, 99 und 843.

herrschenden Modus der Besteuerung (Rübensteuer) und der Höhe der Steuer selbst, welche gegenwärtig 8 Sgr. pro Ctr. roher Rüben beträgt, also beinahe dem landwirthschaftlichen Productionswerthe der Rüben gleichkommt, wird diese Kenntniss sogar eine gebieterische. Diese Steuererhebung von den rohen Rüben hat die Producenten genöthigt, von einer gegebenen Ackerfläche nicht allein ein Maximum an Zucker in der Form eines Minimums an Rüben zu erzielen, sondern sie auch veranlasst, nur solche Rüben zu cultiviren, deren Säfte bei grossem Zuckerreichthum einen kleinen Gehalt an die Verarbeitung erschwerenden fremden Stoffen (Nichtzucker) enthalten [1]). Dieses Ziel ist erreicht worden durch eine sorgfältige Züchtung zuckerreichster Rübenvarietäten, welche den gegebenen klimatischen Verhältnissen richtig angepasst sind, durch eine rationelle Bodenbearbeitung (Tiefcultur), durch zweckentsprechende Düngung, aufmerksame Pflege der Rüben während des Wachsthums und durch geeignete Fruchtfolgen. Dieser Steuermodus ist nun gleichzeitig auch die Triebfeder gewesen für das genaue Studium der einzelnen Bestandtheile des Rübensaftes, denn da die Zuckerfabrikation als die Kunst bezeichnet werden muss, den Rohrzucker des Saftes von den ihn begleitenden Nichtzuckerbestandtheilen zu trennen, so wurde es nöthig, die Eigenschaften und das Verhalten dieser Nichtzuckerstoffe genau festzustellen. Die Folge davon ist, dass zur Zeit kein Saft einer Pflanze so vollständig und eingehend gekannt ist, wie der der Rüben, trotzdem hier noch Spielraum für zahlreiche Untersuchungen und weitere Forschungen bleibt.

Die Zuckerrüben, d. h. die Wurzelkörper der Runkelrüben, bestehen im Durchschnitte aus 96 p. C. Saft und 4 p. C. in Wasser unlöslichen Stoffen, welche man als Mark bezeichnet. Der Saft enthält wechselnde Mengen Wasser, Zucker und andere gelöste theils anorganische, theils organische Stoffe (Nichtzucker), und zwar im grossen Durchschnitt ungefähr innerhalb folgender Grenzwerthe:

Wasser	84·5	bis	79	p. C.
Zucker und Nichtzucker . .	11·5	„	17	„
Mark	4·0	„	4	„
	100·0	bis	100	p. C.

Es kommen aber auch Rüben vor, welche weniger als 10, und andere, welche bis über 20 p. C. Zucker enthalten; erstere sind unter den deutschen Steuerverhältnissen nicht mehr der Verarbeitung würdig.

Ueber den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der Natur und Gruppirung der chemischen Bestandtheile der Zuckerrüben giebt das nachstehende Schema eine gedrängte Uebersicht, zu welcher die einschlägige Literatur hier kurz aufgeführt werden soll.

[1]) Ueber den Einfluss der Steuergesetzgebung auf die Zuckerfabrikation aus Rüben siehe auch Zeitschrift 1874, 910 und 1875, 260.

Schematische Uebersicht der Zusammensetzung der Zuckerrübe.

84·5 bis 79·0 p. C. Wasser	Im Wasser gelöste Stoffe	Saft	Wasser				
			Zucker $C_{12} H_{22} O_{11}$ [1])				Trockensubstanz des Saftes.
15·5 bis 21·0 p. C. Trockensubstanz der Rüben: 11·5 bis 17·0 p. C.			Nichtzucker	Asche	aus unverbrennlichen Salzen	Kalium, Natrium, Rubidium, Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Salpetersäure	
					aus zu Kohlensäuresalzen verbrennlichen Salzen	Dieselben Metalle gebunden an Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure etc.	
				Stickstoffhaltige Körper		Proteïnstoffe (Albumin etc.) Plasmatische Stoffe (Protagon) Asparagin, $C_4 H_8 N_2 O_3 + H_2 O$, und andere Amide Betaïn, $C_5 H_{11} N O_2 + H_2 O$	
				Stickstofffreie Körper		Arabinsäure (Rübengummi), $C_{12} H_{22} O_{11}$ Dextran, $C_{12} H_{20} O_{10}$ Lösliche Pectinkörper Farbstoffe (Chlorophyll) Farblose, an der Luft sich färbende Körper (Chromogene?) Fette Ein kratzend schmeckender Stoff . . etc. etc. etc.	
4·0 bis 4·0 Proc. Mark . . .			Cellulose, Pectose, Plasma, Pararabin und Farbstoffe, incrustirende Substanzen			In Wasser unlöslich	
100·0 . . 100·0 Proc.							

[1]) Bei verdorbenen oder alterirten Rüben zum Theil in Invertzucker übergegangen.

Am genauesten, und zwar sowohl in wissenschaftlicher Beziehung als in technischer Richtung, ist der Zucker selbst als der für die Zuckerfabrikation wesentlichste Bestandtheil der Zuckerrüben studirt worden, doch können hier nur diejenigen Arbeiten, welche für die Technik von Bedeutung sind, citirt werden. Was diese Arbeiten sowie auch die Erforschung der Natur der Nichtzuckerstoffe anbetrifft, so hat daran der Verfasser dieses Aufsatzes in verschiedenster Richtung selbst Theil genommen. Die durch Balling und Brix[1]) begründete Benutzung genauer Procentaräometer zur Werthbestimmung reiner und zur annähernden Gehaltsbestimmung unreiner Zuckerlösungen hat eine immer allgemeinere Verbreitung gefunden und die Aufstellung genauer und ausführlicher Vergleichstabellen veranlasst. Brix hatte diese Tabellen nur für volle Procente berechnet, welche bald der fortschreitenden Industrie nicht mehr genügten und deshalb in neuerer Zeit erweitert worden sind. Die ausführlichsten Tabellen rühren zu einem Theil von Mategczek[2]), zum anderen grösseren Theile vom Verfasser[3]) her und sind von 0 bis 80 p. C. Zuckergehalt nach steigenden Werthen von 0·01 p. C. berechnet. Die Beziehungen der verschiedenen Aräometerscalen unter einander sind in umfangreichster Weise durch gründliche Untersuchungen von Gerlach festgestellt worden[4]), so dass es jetzt leicht ist, die Angaben der Brix'schen Aräometer (Saccharometer) mit allen übrigen in der Technik gebräuchlichen Aräometern zu vergleichen. Derselbe Forscher hat auch die Ausdehnung, resp. das Volumgewicht der Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen durch sehr sorgfältige Versuchsreihen ermittelt[5]), darauf Tabellen für den Temperatureinfluss entworfen, sowie Saccharometer mit Procenthermometern construirt[6]).

Ueber die Löslichkeit des Rohrzuckers in Alkohol von verschiedener Stärke und bei verschiedener Temperatur liegen Untersuchungen vom Verfasser vor[7]), die in Beziehung stehen mit seinem weiter unten erwähnten Verfahren der Bestimmung des Raffinationswerthes der Rohzucker, bei welchem alkoholische Waschflüssigkeiten in Anwendung kommen.

Das Verhalten des Zuckers zu den Alkalien, alkalischen Erden, den einzelnen Säuren und anderen Körpern, der Einfluss dieser Substanzen auf die Polarisation der Zuckerlösungen u. s. w. bildete den Gegenstand zahlzeicher Untersuchungen, welche alle einzeln aufzuführen

[1]) Brix, Zeitschrift 1854, 304. [2]) Mategczek, Zeitschrift 1865, 583 und 1874, 843. [3]) Scheibler, Zeitschrift 1870, 269 und 1874, 950. [4]) Gerlach, Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. IV, 1; Jahrg. V, 185 und Jahrg. IX, 437; auch Zeitschrift 1865, 262; 1866, 574 und 1870, S. 706. [5]) Gerlach, Zeitschrift 1863, 283. [6]) Gerlach, Zeitschrift 1864, 354, 1865, 23; Stammer, ebendas. 1864, 703 und Scheibler, ebendas. 1864, 775. [7]) Scheibler, Zeitschrift 1872, 246; Ber. chem. Ges. V, 343.

wir hier unterlassen müssen. Es haben dadurch nicht allein manche Erscheinungen ihre Erklärung gefunden, welche bei der Fabrikation und den Analysen auftreten, sondern es sind auch Vorgänge aufgehellt worden, welche die Grundlage einiger neueren Verfahrungsweisen bilden, die wir weiter unten zu besprechen haben. Von diesen Untersuchungen sei im Hinblick auf die in neuerer Zeit von Margueritte [1]) empfohlene Behandlung der Fabrikproducte mit Säuren nur eine Arbeit von A. Behr [2]) erwähnt, durch welche die Intensität der Inversion des Zuckers durch verschiedene unorganische und organische Säuren festgestellt worden ist.

Was nun die im obigen Schema aufgeführten, neben dem Zucker sich vorfindenden anderen Rübensaftbestandtheile anbetrifft, welche man mit dem Collectivnamen „Nichtzuckerstoffe" bezeichnet, so hat sich der Verfasser das Studium derselben besonders angelegen sein lassen, denn die Kenntniss der Eigenschaften und des Verhaltens mehrerer dieser Stoffe ist sowohl für die Fabrikation selbst, wie auch für die Kritik der Untersuchungsmethoden von grossem Werthe. Derselbe machte die Existenz des schon früher im Rübensafte vermutheten Asparagins dadurch wahrscheinlich, dass es ihm gelang, in den Rübenmelassen das Zersetzungsproduct desselben, die Asparaginsäure, nachzuweisen [3]). Später fand derselbe auch [4]) die nächst höhere Homologe der Asparaginsäure, $C_5 H_9 NO_4$, welche wahrscheinlich mit der gleichzeitig von Ritthausen entdeckten Glutaminsäure identisch ist. Im Jahre 1866 entdeckte er [5]) im Safte der Rüben und in den Melassen eine organische Base, das Betaïn, $C_5 H_{11} NO_2$, deren Identität mit dem Oxyneurin er späterhin nachwies und die er auch synthetisch aus Monochloressigsäure und Trimethylamin darstellte. Von einer von Fremy im Mark der Zuckerrüben aufgefundenen, anfangs als Cellulosesäure (*Acide cellulique*), dann aber als Metapectinsäure beschriebenen Säure zeigte derselbe [6]), dass sie identisch sei mit der im arabischen Gummi enthaltenen Arabinsäure, $C_6 H_{10} O_5 + {}^1/_2 H_2 O$, stark drehende optische Eigenschaften besitze und beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure einen eigenthümlichen wohl charakterisirten Zucker, Arabinose, $C_6 H_{12} O_6$, liefere. Im Anschlusse an diese Arbeiten hat E. Reichardt [7]) vor Kurzem im Pflanzengewebe der Zuckerrüben noch ein zweites, dem

[1]) Margueritte, Sucrerie indigène VIII, 71; Zeitschrift 1873, 915; J. des fabr. de sucre XIV, No. 35; Zeitschrift 1874, 168 u. 424. [2]) Behr, Zeitschrift 1874, 778. [3]) Scheibler, Zeitschrift 1866, 225. [4]) Scheibler, Zeitschrift 1869, Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 296. [5]) Scheibler, Zeitschr. 1866, 229; 553; 1869, 549; 1870, 20 u. 208; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 292; III, 155. [6]) Scheibler, Zeitschr. 1868, 159 u. 294; 1873, 288; Ber. d. deutsch. chem. Ges. I, 58 u. 108; VI, 612. [7]) Reichardt, Ber. chem. Ges. VIII, 807; Zeitschr. 1875, 803.

Arabin sehr ähnliches und gleich zusammengesetzes Kohlehydrat gefunden und mit dem Namen Pararabin bezeichnet.

In einer eigenthümlichen gallertartigen Abscheidung aus dem Rübensafte, welche während der Fabrikation häufig beobachtet wird, hat der Verfasser [1]) Körper aufgefunden, die es wahrscheinlich machen, dass man es in dieser Gallerte mit dem Plasma der Rübenzellen zu thun hat. Er fand darin eine dem thierischen Protagon ähnlich constituirte Materie, welche leicht in fette Säuren, Glycerinphosphorsäure und Betaïn zerfiel, als Hauptmasse aber neben Mannit einen Körper, $C_6 H_{10} O_5$, den er wegen seiner sehr stark rechtsdrehendem Eigenschaft und seiner Fähigkeit Dextrose zu liefern Dextran nannte, und der sich mit dem schon früher bekannten Gährungsgummi als identisch erwies.

Ueber das Verhalten der im Rübensafte enthaltenen Farbstoffe unter den Einflüssen, wie sie während der Fabrikation auf dieselben wirken, hat Sostmann [2]) Untersuchungen angestellt; die betreffenden Ergebnisse haben namentlich bei den neueren Scheide- und Saturationsverfahren Anwendung gefunden.

Erscheinungen, welche mehrfach bei den Saftgewinnungsverfahren mittelst Diffusion beobachtet wurden und hier oft erhebliche Störungen verursachten, machten die Untersuchung über die Natur und das Verhalten der aus den Rüben sich entwickelnden Gase (hauptsächlich Kohlensäure) nothwendig, dieselben sind von Bodenbender [3]) und von Heintz [4]) ausgeführt und dadurch die erwähnten Erscheinungen in erwünschter Weise aufgeklärt worden.

Was nun die übrigen, in dem Schema auf S. 187 verzeichneten Nichtzuckerstoffe betrifft, so gehört die Auffindung derselben und die Kenntniss ihres Verhaltens während der Verarbeitung des Rübensaftes der früheren Zeit an und muss daher übergangen werden; dagegen erscheint es hier am Platze, der analytischen Bestimmungsmethoden dieser Stoffe sowohl als des Zuckers im Rübensafte und den Producten der Fabrikation selbst noch kurz Erwähnung zu thun.

In der Ueberzeugung, dass ein strenger und allenthalben geregelter Betrieb der Fabrikation nur in der genauen Kenntniss der Menge und Zusammensetzung der Fabrikationsproducte aller Stadien begründet sein kann, hat sich der Verfasser vielfach bemüht, die hierhergehörigen Untersuchungsmethoden so einfach, sicher und genau als möglich zu machen, um ihre praktische Verwendbarkeit zu erleichtern. Bezüglich der Bestimmung des Zuckers als des wesentlichsten Bestandtheils der Fabrikproducte hat sich derselbe nicht allein mit der Verbesserung des Polarisationsinstrumentes und der Ausbildung der Polarisations-

[1]) Scheibler, Zeitschr. 1874, 309. [2]) Sostmann, Zeitschr. 1867, 56. [3]) Bodenbender, Zeitschr. 1873, 10. [4]) Heintz, Zeitschr. 1873, 196; Ber. chem. Ges. VI, 670.

methoden, sondern auch mit der Aufsuchung und Vermeidung der Fehlerquellen jahrelang beschäftigt und die Resultate in zahlreichen Abhandlungen veröffentlicht, auf die hier unter Mitaufführung entsprechender Arbeiten anderer Chemiker nur kurz hingewiesen werden kann.

Ein verbessertes Polarisationsinstrument beschrieb der Verfasser [1]), welches seitdem eine grosse Verbreitung gefunden hat. Ausserdem sind noch viele andere Instrumente zur Bestimmung der optischen Drehkraft der Flüssigkeiten in Vorschlag gekommen, von welchen aber nur das von Wild [2]) construirte Polaristrobometer sich einer günstigen Aufnahme zu erfreuen gehabt hat.

Der Verfasser [3]) berichtete ferner über die bedeutendsten Fehlerquellen bei der optischen Zuckerbestimmung und deren Beseitigung und zwar über Fehler der Methoden der Untersuchung, der Instrumente, der Hilfsinstrumente und solche Fehler, welche durch subjective Erscheinungen bedingt werden. Er machte ferner auf die Fehler aufmerksam, welche durch die Deckgläschen, die zum Verschliessen der Beobachtungsröhren dienen, entstehen können [4]), sowie auf diejenigen, welche durch Benutzung der Knochenkohle beim Klären der Lösungen aufzutreten vermögen [5]). Er beschrieb ein Verfahren, um selbst mit unrichtigen Polarisationsinstrumenten richtige Zuckerbestimmungen auszuführen [6]) und machte verschiedene andere auf das Polarisationsverfahren sich beziehende Mittheilungen, auf die hier nur hingewiesen werden kann [7]) unter Mitaufführung entsprechender Publicationen anderer Chemiker.

Was die speciellen Methoden zur Untersuchung der verschiedenen Fabrikproducte und Educte anbetrifft, so sollen dieselben bei der Besprechung dieser citirt werden; dagegen scheint hier noch der Platz zu sein auf eine Untersuchungsmethode aufmerksam zu machen, welche in Folge einer von dem Verein deutscher Rübenzuckerfabrikanten ausgeschriebenen Preisaufgabe vom Verfasser [8]) aufgefunden worden ist. Sie bezweckt die Bestimmung des in den verschiedenen Rohzuckern wirklich enthaltenen krystallisirbaren Zuckers (des theoretischen Rendements), neben dem gleichzeitig in der Form von Melasse vorhandenen Zucker, der dabei zur Abscheidung gelangt.

[1]) Scheibler, Zeitschr. 1870, 609. [2]) Wild, über ein neues Polaristrobometer, Bern 1865 bei Haller. [3]) Scheibler, Zeitschr. 1867, 210. [4]) Scheibler, Zeitschr. 1869, 50. [5]) Scheibler, Zeitschr. 1870, 218. [6]) Scheibler, Zeitschr. 1870, 212; 1871, 318. [7]) Scheibler, Zeitschr. 1866, 32; 1869, 820; 1870, 223; man sehe auch: Gill, Zeitschr. 1871, 257; Mategczek, Zeitschr. 1875, 873. [8]) Scheibler, Zeitschr. 1872, 297, 843, 931; 1873, 304; 1874, 214; 1875, 446 sowie auch Bodenbender, ebendas. 1872, 398 u. 762; 1875, 442; Kohlrausch, ebendas. 1872, 748 u. 752: Lotman, ebendas. 1873, 226; 1874, 221; Feltz, ebendas. 1873, 278; Bodenbender und Eissfeldt, 1875, 440.

Wir gehen nunmehr zu den Methoden der Darstellung des Zuckers über.

Welches auch die Art der weiteren Behandlung sei, stets ist zuerst der Saft aus den Rüben möglichst vollständig abzuscheiden. Die Saftgewinnung, welche schon früher in verschiedener Weise ausgeführt wurde, hat nicht allein in mannigfacher Weise Vervollkomnung, also Ausbildung der bekannten Methoden erfahren, sondern es sind auch im Laufe des letzten Jahrzehends zwei neue Systeme hinzugetreten, welche ganz ausserordentliche Verbreitung gefunden haben, und zwar, merkwürdig genug, die eine fast ausschliesslich in Oesterreich und Deutschland, die andere ebenso in Belgien und Frankreich. Jenes gilt für die Diffusion, dieses für das System der unterirdischen Saftleitung. Ehe wir jedoch von diesen durchgreifenden Neuerungen sprechen, müssen die Vervollkommnungen erwähnt werden, welche die übrigen Saftgewinnungsmethoden erfahren haben.

Pressverfahren. Die gewaschenen (und in Deutschland von den grünen Köpfen — Kappen — befreiten) Rüben werden zunächst auf den Reiben in möglichst feinen Brei verwandelt. Die einzelnen mechanischen Verbesserungen, welche die Reiben erfahren haben, können wir füglich hier unerwähnt lassen; von wesentlich abweichenden Einrichtungen ist nur der Champonnois'schen Reibe [1]) zu gedenken, welche in einigen französischen Fabriken arbeitet, ohne dass es ihr jedoch gelungen wäre, die ältere Construction zu verdrängen.

Der Wasserzufluss, welcher während des Reibens der Rüben auf die Reibe geleitet wird, um die Saftabgabe zu erleichtern und zu erhöhen, ist in den letzten Jahren mehr und mehr erhöht worden; der erreichte Gewinn steht jedoch nicht im einfachen Verhältnisse zu dieser Vermehrung, jedenfalls aber verbessert man den Erfolg zweckmässig durch geeignete Rührwerke. Statt Wasser benutzt man auch vielfach geringwerthige Abfallwasser (Süsswasser) und dünnen Saft, wie ihn das doppelte Pressen liefert.

An den zur Saftgewinnung aus dem Brei dienenden hydraulischen Pressen sind eingreifende Verbesserungen nicht angebracht worden, nur die mechanischen Vorrichtungen zur Ersparung von Handarbeit und zur Vermeidung von Saftverlust haben mancherlei Ausbildung und vielfache Verbreitung gefunden. Aus demselben Bestreben sind die mehr und mehr sich verbreitenden Walzenpressen oder Pressen mit ununterbrochenem Betriebe hervorgegangen, welche besonders in Frankreich in solcher Zahl und Mannigfaltigkeit gebaut worden sind, dass man nur mit Mühe die Eigenthümlichkeiten, Vorzüge und Nachtheile der einzelnen Systeme zu verfolgen vermag.

Man kann wesentlich zweierlei Walzenpressen unterscheiden, näm-

[1]) Champonnois, Zeitschr. 1867, 271.

lich solche, welche ganz ohne Tücher arbeiten und solche, welche noch ein Tuch anwenden.

Von der ersten Art sind die von Champonnois [1]), die von Lebee [2]), die von Colette [3]) und eine grosse Anzahl anderer, von der letzten Art die neuerdings sehr verbesserte von Poizot [4]). Jene pressen sämmtlich den Brei zwischen hohlen Walzen mit siebartiger, den Saft durchlassender Oberfläche; sie unterscheiden sich von einander nur durch die verschiedene Einrichtung und Gestaltung dieser letzteren.

Die Poizot'sche Presse dagegen enthält ein endloses Tuch, welches den Rübenbrei zwischen einer Reihe voller Walzen hindurchführt, die unter steigendem Druck den Saft auspressen. Diese Walzen sind mit Gummi überzogen und bringen daher einen einige Zeit dauernden Druck hervor; der elastische Walzenüberzug hat den Erfolg, dass die Pressung jedesmal auf einer gewissen Flächenausdehnung zur Wirkung kommt. Aus diesen Ursachen scheint der Poizot'schen Presse ein grosser Vorzug vor den nach dem anderen Princip gebauten zuzukommen, wogegen das bei derselben nöthige Tuch als ein grosser Uebelstand zu betrachten ist. Indessen bewirkt auch eben dieses Tuch wieder eine ungleich bessere und reinere Beschaffenheit des ausgepressten Saftes. Die jetzige Einrichtung der Walzenpressen ist aus einer langjährigen Reihe von Versuchen hervorgegangen, welche noch fast ununterbrochen fortdauern. Man ist durchaus nicht dazu gelangt, einer oder der anderen den unbedingten Vorzug vor den übrigen einzuräumen, und man wird dies auch allem Anscheine nach nicht in der nächsten Zeit zu thun vermögen.

Macerationsverfahren, Schleuderverfahren. Diese beiden Methoden der Saftgewinnung haben in den letzten Jahren nur wenige Verbesserungen erfahren, wesentlich ist nur, dass in Folge der allgemeiner gewordenen und für das erstere dieser Verfahren als unerlässlich erkannten Entfaserung des Saftes feinerer Brei dargestellt und folglich mehr Saft gewonnen werden konnte. Das Macerationsverfahren (nach Schützenbach) ist in einigen Gegenden sehr verbreitet und hat mancherlei Vorzüge, das Schleuder- oder Centrifugalverfahren verliert aber mehr und mehr an Boden.

Die Entfaserung, d. h. die Entfernung der feinen Markfasern aus dem gewonnenen Rübensaft, ist als nothwendig erkannt und mit sichtbarem Erfolg in die Praxis eingeführt worden, seitdem der Verfasser [5]) durch besondere Untersuchungen den Nachweis geführt hat, dass die Fasern bei der Behandlung mit Kalk in der Scheidung reichliche Mengen Rübengummi (früher Metapectinsäure genannt) an den Saft abge-

[1]) Champonnois, Abgebildet und beschrieben in Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation, Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn, 200. [2]) Lebee, ebendas. 204. [3]) Colette, ebendas. 207. [4]) Poizot, ebendas. 208. [5]) Scheibler, Zeitschr. 1868, 159 u. 294; 1873, 288.

ben. Die Entfaserung hat sich daher auch beim Pressverfahren als äusserst nützlich, bei den Walzenpressen sogar als unbedingt nothwendig gezeigt, da bei denselben sehr bedeutende Mengen Mark oder Fasern in den Saft gelangen.

Es sind verschiedene Vorrichtungen zum Entfasern des Saftes im Gebrauch; sie bestehen alle aus Sieben mit Einrichtungen zur mehr oder weniger wirksamen Reinhaltung der Siebfläche; sie lassen den Zweck aber nur unvollkommen erreichen, da die feineren Zellentrümmer nicht zurückgehalten werden können, indem jede Siebfläche in kürzester Zeit durch dieselben verstopft und unwirksam wird. Bei den in Frankreich in Thätigkeit gesetzten Apparaten zur doppelten Walzenpressung bilden die Entfaserungsapparate einen wesentlichen und hervorragenden Theil des Ganzen. Ob nicht trotzdem manche Walzenpressen in Folge der mitgerissenen Zellentrümmer ganz verworfen werden müssen, steht noch dahin.

Das neue System, nach dem in Frankreich und Belgien alle neueren und grossen Fabriken arbeiten und welches dort eine Umwälzung in den Fabrikationsverhältnissen in ähnlicher Weise wie bei uns die Diffusion hervorgebracht hat, ist das System der unterirdischen Saftleitung oder der Centralfabriken. Dasselbe rührt von Linard her und ist bis jetzt nur auf die Gewinnung des Saftes durch Pressen basirt. Die erste Besprechung dieses für die genannten Länder höchst einflussreichen Systems finden wir im Jahre 1867 [1]). Die erste derartige Fabrik Montcornet (Aisne-Departement) war mit einer Reiberei verbunden, welche 8 Km von der Hauptfabrik entfernt ihren Presssaft durch ein eisernes (unterirdisches) Rohr mittelst einer Druckpumpe nach der Hauptfabrik schaffte. Seither hat das System in Frankreich immer wachsenden Beifall gefunden, so dass es mit der jetzigen Ausdehnung der in die Erde versenkten Saftröhren einen höchst eigenthümlichen Eindruck macht; haben doch die fertigen Leitungen über 1000 Km Länge! Zu Anfang der Campagne 1872 bis 1873 bestanden schon 81 Reibereien, d. h. Saftstationen, welche den Saft nach 34 Hauptstationen lieferten, und es werden gegenwärtig noch 350 Km Saftröhren in den Boden gelegt. Als eins der bemerkenswerthesten Beispiele dieses Fabriksystems kann das von Cambrai angeführt werden: das Röhrennetz dieser Fabrik besitzt 150 Km, wodurch der Saft aus 25 Reibereien nach der Hauptfabrik geführt wird, die Gesammtrübenverarbeitung soll, wenn alles im Gange ist, auf 250 Millionen Kg (5 Millionen Centner) gebracht werden. Der Saft kommt roh, nur mit etwa 1 p.C. Kalk gemischt in der Hauptfabrik an und wird daselbst auf Rohzucker verarbeitet; die Reibereien sind durchweg nach demselben Muster er-

[1]) J. des fabric. de sucre VIII, No. 32; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 141; Zeitschr. 1868, 198 u. 265; 1870, 17, 80 u. 238; 1873, 191 u. 665; 1874, 849.

baut und enthalten nur ein Rübenmagazin, eine Wage, eine Wäsche mit Elevator, einen Packtisch mit Vor- und Hauptpressen, ferner Saft- und Wasserpumpen und eine Maschine mit ihrem Dampfkessel.

Es würde zu weit führen, wenn wir hier die Vorzüge und Nachtheile dieses Fabrikationssystems und den Einfluss würdigen wollten, welchen dessen Ausbreitung auf die Entwickelung der Industrie ausüben muss, es mögen vielmehr die gegebenen Andeutungen um so mehr genügen, als kaum vorauszusehen ist, dass dies System in Deutschland Nachahmung finden werde.

Das Diffusionsverfahren, welches in Frankreich und Belgien bis jetzt keinen Eingang gefunden hat, ist in Deutschland und Oesterreich in wenig Jahren von einer solchen Anzahl von Fabriken angenommen worden, und hat daselbst solche Veränderung in der Arbeitsweise bewirkt, wie etwas Aehnliches noch für kein anderes Verfahren stattgefunden hat. Es ist aus der älteren Art der Auslaugung fingerdicker frischer Rübenschnitzel der sogenannten „grünen Maceration" hervorgegangen und von dem Fabrikanten Robert in Seelowitz bei Brünn ausgebildet worden. Die erste Mittheilung über dies Verfahren machte Robert im Jahre 1865. Seither erschienen Berichte darüber von Anderen in grosser Zahl, und das Verfahren selbst erlitt vielfache Abänderungen. Die erforderlichen Apparate sind wesentlich abgeändert und verbessert worden, so dass dieselben kaum noch etwas zu wünschen übrig lassen dürften.

Durch alle seit 1865 erschienenen Fachschriften sind Arbeiten über die Diffusion zerstreut und fast alle Fachmänner haben sich an denselben betheiligt, so dass eine Aufzählung aller Arbeiten fast zur Unmöglichkeit wird.

Die Rüben werden für die Entsaftung durch Diffusion in Schnitzel, d. h. in schmale und möglichst dünne Streifen zerschnitten, und dann in eisernen geschlossenen mit den nöthigen Leitungen versehenen Cylindern von 25 bis 50 Ctr. Inhalt der Diffusion, d. h. der Ausziehung durch Austausch der Säfte verschiedener Dichten in mehreren Perioden, und während hinreichend langer Zeit unterworfen; dies geschieht, indem nach jedem einzelnen Zeitabschnitte die erzielten Säfte durch andere von immer geringerer Dichte, als die in den Zellen verbliebenen ersetzt werden, was bis zum gewünschten Grade der Erschöpfung der Schnitzel fortgesetzt wird. Eine populäre Darstellung dieser Vorgänge bei der Diffusion gab der Verfasser [1]).

In der ersten Periode werden die Schnitzel so weit erwärmt, dass dadurch zwar der Saftaustritt befördert, die Saftbeschaffenheit aber nicht beeinträchtigt wird. Ist der gewünschte Temperaturgrad einmal

[1]) Scheibler, Zeitschr. 1866, 231.

erreicht worden, so geht die weitere Diffusion in abnehmender Wärme und schliesslich kalt vor sich.

Die Erwärmung des Saftes, durch welche man die Uebertragung der höheren Temperatur auf die Schnitzel vermittelt, wird gesondert in eigenen Wärmepfannen vorgenommen, in diese wird der Saft aus dem hinteren Theile der Cylinderreihen, der sogenannten Diffusionsbatterien, befördert, nämlich durch auf den letzten Cylinder der Reihe wirkenden Wasser- oder Luftdruck.

Die Temperatur des Wärmesaftes wird so regulirt, dass dieser die frischen in dem vorderen Theile der Batterie befindlichen Rübenschnitzel auf etwa 50 bis 60° C. bringt, zu welchem Zwecke der heisse Wärmesaft in diese vorderen Cylinder einfliesst.

Ueber der Cylinderreihe oder Batterie, welche 8 bis 12 Cylinder enthält, von denen 7 bis 10 im Betriebe sind, während die übrigen entleert und frisch gefüllt werden, steht in einer Höhe von 6 bis 10 m der Behälter für das frische Druckwasser, während die Wärmepfannen meist 1 bis 2 m über der Batterie zur Seite aufgestellt sind. Das richtige Verhältniss zwischen dem Inhalt der Cylinder und der Schnitzelfüllung, oder was dasselbe ist, zwischen den in einem Cylinder enthaltenen Schnitzeln und dem darin befindlichen und dem jedesmal daraus abgedrückten Safte, sowie die Regelung der Temperaturen in allen Cylindern, und die Zeit, während welcher die Schnitzel darin verweilen, um der Wirkung der immer mehr sich verdünnenden Säfte ausgesetzt zu werden, sind die Hauptmomente, welche den Erfolg nach Güte und Menge des erhaltenen Saftes bedingen.

Da der Verlauf und die Ausführung der Diffusion im Einzelnen nur an der Hand von Zeichnungen klar gemacht werden kann, so müssen wir auf eine ausführliche Beschreibung hier verzichten.

Von den mechanischen Abänderungen des Diffusionsapparates ist hier nur die Vereinigung aller Gefässe in ein einziges zu erwähnen, welche Robert ausführte. Dadurch entstand der sehr sinnreich eingerichtete Einkörper, ein mit Bewegungstheilen versehener Cylinder, welcher eine ganz ununterbrochene Arbeit gestattet. Unter gewissen Verhältnissen ist eine solche Einrichtung unzweifelhaft von praktischem Werthe, obwohl dieselbe den zwar an Zahl grösseren an Einrichtung aber ganz einfachen gewöhnlichen Diffusionscylindern gegenüber wieder im Nachtheil ist und auch nicht ermöglicht, die Entsaftung der Schnitzel auf einen gleich hohen Grad zu bringen, wie dies in einer Batterie leicht geschieht. Der früher bei der Diffusion nothwendige hohe Wasserverbrauch, welcher durch die Anwendung von comprimirter Luft beim Abdrücken des letzten Cylinderinhaltes schon bedeutend vermindert worden, ist bei dem Einkörper unvermeidlich geblieben, und in Folge dieser Verhältnisse hat der von Robert empfohlene Apparat keine Verbreitung gefunden; in Seelowitz ist er freilich in Gebrauch

geblieben und dürfte auch für kleinere Fabriken und für Rübenbrennereien sehr gute Dienste leisten. Nach Beendigung der Entfaserung verbleiben in den Cylindern der Diffusionsbatterie Schnitzel, in welchen der ursprüngliche Saft durch Wasser (oder äusserst verdünnten Saft) ersetzt ist. Ihr Zuckergehalt beträgt durchschnittlich einige Zehntel Procent vom Gewicht der Schnitzel. Bei keinem Saftgewinnungsverfahren hat man die zu erreichende Arbeitsgrenze so in der Hand, wie bei der Diffusion, bei keinem aber ist die wiederholte, häufige und genaue Untersuchung der Rückstände auf ihren Zuckergehalt so unbedingt nothwendig. Die ausgelaugten Schnitzel haben einen hohen Werth als Viehfutter; von den vorliegenden zahlreichen Analysen seien hier nur die neueren Untersuchungen über die näheren Bestandtheile der Schnitzel und die Veränderung derselben beim Aufbewahren erwähnt, welche Maercker [1]) veröffentlichte. Eine genaue und seitdem meist angewandte Methode der Zuckerbestimmung in den Schnitzeln veröffentlichte der Verfasser [2]).

Schon in der ersten Zeit der Einführung des Diffusionsverfahrens hat man sich bemüht, die so sehr wasserreichen Rückstände durch Auspressen auf geringeres Volumen und Gewicht zurückzuführen, um Transport und Einmietung zu erleichtern. Nach mancherlei Versuchen fand die Schöttler'sche Presse günstige Aufnahme und vielfache Anwendung, da sie den Anforderungen zum Theil entsprach. Sie ist aber in den letzten Jahren vollständig durch die Klusemann'sche Presse verdrängt worden, welche alles leistet, was man für den Zweck verlangen kann. Sie drückt die Schnitzel durch einen sich verengernden Raum, der an einer Seite eine durchlöcherte Wandung hat, wodurch der Saft abfliesst. Die Arbeit ist eine ununterbrochene. Man kann je nach der Stellung der Presse die Schnitzel auf die Hälfte ihres Gewichtes oder auf etwas mehr oder weniger abpressen.

Endlich haben wir noch des Walkhoff'schen Verfahrens Erwähnung zu thun, welches von Bobrinsky [3]) beschrieben wurde; da dasselbe aber bisher fast allein nur in Russland und Polen zur Anwendung gelangte, während es in Deutschland dem Diffusionsverfahren gegenüber keine Ausbreitung fand, so können wir von einer eingehenderen Besprechung hier absehen.

Zur Beurtheilung der durch die verschiedenen Verfahren erzielten Saftausbeuten ist eine genaue Bestimmung des im Safte erzielten Zuckers in Vergleich mit dem in den Rüben in Arbeit genommenen nothwendig. Am sichersten wird dies durch häufige und genaue Untersuchungen der Rückstände erreicht und so der Verlust bei der Saftgewinnung festgestellt. Im weiteren Verlauf der Fabrikation finden noch weitere Saft-

[1]) Maercker, J. f. Landw. 1871, Heft 3; Zeitschr. 1871, 621. [2]) Scheibler, Zeitschr. 1869, 831. [3]) Bobrinsky, Zeitschr. 1864, 521.

oder Zuckerverluste statt, welche sich schliesslich als eine nicht unbedeutende Zahl in dem gewonnenen Zucker gegenüber dem als Rüben in die Fabrik eingeführten, darstellen. Diesen Verlust möglichst zu vermeiden ist das natürliche Bestreben jedes Fabrikanten, und dazu ist zunächst die genaue Kenntniss der verschiedenen Theile, aus welchen er sich zusammengesetzt, erforderlich.

Von verschiedenen Chemikern ist zu allen Zeiten auf diese Verluste aufmerksam gemacht und schon 1861 eine umfangreiche Arbeit von Frank [1]) ausgeführt worden; sie legt die Veränderungen, welche die ursprüngliche Saftmenge in den einzelnen Stadien der Fabrikation erleidet und somit durch Differenz die erlittenen Saftverluste dar. Stammer [2]) und nach ihm Teirich [3]) liessen es sich anlegen sein, die Verluste im Einzelnen durch directe Bestimmungen zu verfolgen. Seitdem ist das Studium der Fabrikationsverluste ein wohlgepflegtes geworden und bildet eine besondere Rubrik bei allen Arbeiten über die Fabrikation [4]). Die Methoden sind zum Theil neu aufgestellt, zum Theil mannigfach verbessert worden, und es haben sich namentlich die Genannten sowie der Verfasser und Andere bemüht, sie von den naheliegenden Fehlerquellen zu befreien und den aus den analytischen Zahlen zu ziehenden Schlüssen eine richtige Deutung zu sichern. Es sei dies hier erwähnt, obwohl viele solche Bestimmungen sich auf die noch zu besprechenden Theile der Fabrikation beziehen.

Die Reinigung des Rübensaftes, wie sie in der Fabrikation gebräuchlich ist, zerfällt in zwei Haupttheile:

1. Die Behandlung mit Kalk und Kohlensäure, oder die Scheidung und die Saturation und
2. Die Behandlung mit Knochenkohle oder die Filtration.

Andere Mittel zur Erreichung des Zweckes — möglichste Ausscheidung der den Zucker im Saft begleitenden Nichtzuckerstoffe — sind zwar vielfach vorgeschlagen und auch zeitweise in grösserem oder geringerem Umfange angewendet worden, haben aber aus verschiedenen Gründen eine dauernde und allgemeine Einführung in die Fabrikation nicht erlangt.

Die Scheidung und Saturation wurde früher allgemein und wird auch jetzt noch in vielen Fabriken getrennt ausgeführt; dies ist die ältere Verfahrungsweise, von welcher wir hier nur wenig zu sprechen haben; dagegen sind in den letzten Jahren in sehr viele Fabriken die neueren Verfahrungsweisen eingeführt worden, bei welchen

1) Frank, Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure VI, 2. u. 1. Heft.
2) Stammer, Dingl. pol. J. CLXX, 221; Zeitschr. 1863, 104. 3) Teirich, Dingl. pol. J. CLXXI, 300. 4) Schlamm betreffend: Zeitschr. 1865, 233 u. 283; Dingl. pol. J. CLXXXII, 324; Zeitschr. 1868, 283; 1869, 148. — Filtration betreffend: Dingl. pol. J. CLXXXI, 147; Zeitschr. 1872, 175. — Saftgewinnung betreffend: Zeitschr. 1867, 69; 1868, 540; 1869, 84, 461; 1870, 301; 1872, 177.

Scheidung und Saturation ganz oder grösstentheils in einer Arbeit vereinigt sind. Die Verarbeitung und Ausnutzung der bei der älteren oder neueren Arbeitsweise erhaltenen schlammartigen Ausscheidungen und die bei dieser Arbeit angewendeten neueren Methoden haben wir dann noch besonders zu erwähnen.

Bei der älteren Scheidungsmethode wird zu dem auf eine bestimmte Temperatur erwärmten Scheidesaft eine zwischen $^1/_2$ und 1 p. C. betragende Menge Kalk in solcher Weise zugesetzt, dass die durch den Kalk sich aus dem Safte ausscheidenden Niederschläge eine dichte Decke über dem Saft bilden, unter welcher sich der klare Saft mittelst eines Hebers abziehen lässt. Je mehr Kalk man anwenden kann und je vollständiger die Trennung von Schlamm und Saft vor sich geht, desto besser ist die Scheidung. Aus dem Schlamm wird weiterhin der darin enthaltene Saft noch möglichst abgepresst und der vereinigte geschiedene und klare Saft durch Kohlensäure entkalkt oder saturirt. Dieses Verfahren wird in wenig veränderter Weise namentlich in Fabriken mit anderem als Diffusionsverfahren ausgeführt; die mechanischen Vorrichtungen allein, besonders die zur Herstellung der Kalkmilch dienenden, haben Verbesserungen und Vervollkommnungen gefunden, wobei wir einstweilen die Verarbeitung des Schlammes unberücksichtigt lassen.

Die neueren Verfahren zur Anwendung von Kalk und Kohlensäure lassen sich unterscheiden als Methode der doppelten Saturation und der Schlammsaturation. Ersteres rührt von Perier-Possoz her [1]) und besteht im Wesentlichen in einer Theilung des Kalkzusatzes und in einer solchen der Kohlensäuresaturation in mehrere Theile. Dadurch sollte eine stärkere Kalkanwendung ermöglicht und so eine bedeutendere Reinigung der Säfte bewirkt werden. Die sichtbare Wirkung dieses Verfahrens im Vergleich zu dem älteren einfacheren besteht in einer sehr bemerklich helleren Farbe des Saftes, auf welche man dann eine Verminderung der Filtration gründen wollte. Der Entfärbung entsprach aber nicht zugleich eine höhere Reinigung und die Filtration konnte daher ohne Benachtheiligung der Saftreinheit nicht eingeschränkt werden. Als ein Hauptverdienst dieses Verfahrens ist es aber zu bezeichnen, dass dasselbe den Anlass zur Entstehung mancher anderer und zur näheren Prüfung der Scheidung und Saturation überhaupt gegeben hat. In veränderter Gestalt, namentlich in Combination mit dem folgenden, ist das Verfahren gegenwärtig in Frankreich in Anwendung, während das ursprüngliche fast in Vergessenheit gerathen ist.

Die wesentliche Eigenthümlichkeit des zweiten hier zu erwähnenden, nämlich des Jelinek'schen Verfahrens besteht in der Vereinigung

[1]) Perier-Possoz, Dingl. pol. J. CLVIII, 145; CLXIV, 388; Chem. Centralbl. 1862, 511.

der Scheidung und Saturation in eine einzige Arbeit, sowie in der Anwendung einer niedrigeren Temperatur bei der ersteren. Es verdient Erwähnung, dass schon früher die Säfte, welche aus getrockneten Rüben mittelst heisser Maceration erhalten wurden, in ähnlicher Weise geschieden und saturirt wurden.

Die Arbeit wird so geleitet, dass der Saft erwärmt und dann mit einer grossen Menge Kalk (bis zu 5 p. C.) versetzt und gleichzeitig mit Kohlensäure behandelt und bis zu einer unterhalb des Siedepunktes bleibenden Temperatur erhitzt wird. Die Anwendung solcher grossen Kalkmengen scheiterte früher an der Unmöglichkeit die entsprechenden Schlammmengen zu verarbeiten. Die Filterpressen (s. später) haben diese Möglichkeit geboten und somit erst die Scheidung mit grösseren Mengen Kalk als sonst möglich gemacht. Diese Art der Scheidung hat eine sehr grosse Verbreitung und zwar deshalb gefunden, weil dieselbe viele praktische Vorzüge vor der älteren Scheidung besitzt. Diese lassen sich dahin zusammenfassen, dass sie die Anwendung beliebiger Kalkmengen und zwar ganz unabhängig von der Natur des Saftes gestatten. Ganz besonders hat dies für die Säfte des Diffusionsverfahrens Geltung, welche sich bequem, sicher und regelmässig kaum anders verarbeiten lassen, da sie eine Scheidung nach älterer einfacher Art nur bei Anwendung verhältnissmässig zu kleiner Kalkmengen möglich machen. Ausserdem verlangt die ältere Scheidung grosse Aufmerksamkeit und einen je nach der Natur des Saftes verschieden bemessenen Kalkzusatz, wogegen die Schlammsaturation stets die gleiche einmal als zweckmässig erkannte hohe Kalkmenge erlaubt, welche für alle Fälle ausreicht.

Die erwähnten Abänderungen, welche die Behandlung des Saftes mit Kalk und Kohlensäure im Laufe der Jahre erfahren hat, ist die natürliche Veranlassung zu einer grossen Anzahl Untersuchungen über die Wirkung der Scheidung je nach den angewendeten Kalkmengen [1]) und je nach den angewendeten Methoden [2]) überhaupt gewesen. Für den Erfolg der Untersuchung war das Verhalten des Rübenfarbstoffes und des Gummis zum Kalk von grosser Wichtigkeit und es hat namentlich Sostmann hierüber sehr wichtige und von der Praxis auch verwerthete Thatsachen ermittelt [3]). Auch die etwaige Einwirkung von Kalk und Alkalien auf den Zucker selbst, namentlich beim Kochen, musste zur Verhütung etwaiger Verluste genauer geprüft werden [4]). Als den wesentlichen Erfolg aller dieser Arbeiten kann man die Feststellung der Regel betrachten, dass es für einen guten Erfolg der Scheidung nothwendig ist den Saft an irgend einem Punkt der Arbeit einige Zeit mit einem Ueberschuss von Kalk zu kochen. Dieses Kochen

1) Dingl. pol. J. CLXVI, 433. 2) Zeitschr. 1869, 39. 3) Sostmann, Zeitschr. 1867, 56. 4) Derselbe, Zeitschr. 1865, 82; 1872, 173; f. Berendes, Zeitschr. 1872, 291.

ist denn auch in den meisten Fällen in die Scheidungsoperation eingeführt worden. Aus der Combination desselben mit der mehrfachen und mit der Schlammsaturation haben sich so je nach der Reihenfolge dieser Arbeiten und nach der Art, wie diese und die Schlammabscheidung im Einzelnen ausgeführt wird, sehr zahlreiche Arbeitsweisen von zum Theil sehr verschiedenen Methoden herausgebildet.

Wie man sieht, spielt die Kohlensäure einer und die Schlammabscheidung andererseits bei der neueren Scheidearbeit eine weit grössere Rolle als früher und es kommen in der That vielfach ganz ausserordentliche Mengen Kohlensäure in Anwendung und werden auch Schlammmengen erzeugt, die den früher vorkommenden nicht zu vergleichen sind.

Zur Erzeugung der Kohlensäure dient der mehr oder weniger veränderte alte Kindler'sche Ofen nur noch da, wo die ältere Scheidung und davon getrennte Saturation beibehalten ist; sonst findet man entweder eigens zur Verbrennung grosser Kohlenmengen eingerichtete Oefen, oder meistentheils Kalköfen im Gebrauch, in welchen die Kohlensäure theils durch Verbrennung der zur Feuerung benutzten Kohle, theils durch Brennen des Kalksteins mit Hilfe eines durchgesaugten starken Luftstroms in erforderlicher Menge und Concentration erzeugt wird. Die Einrichtung dieser Kalköfen im Einzelnen muss hier unerörtert bleiben.

Der Schlamm und zwar sowohl derjenige, welcher bei dem Kalkzusatz, wie derjenige, welcher bei der Saturation entsteht, wurde von dem Saft früher durch Einschöpfen oder Einlaufenlassen in Filtrirbeutel oder Säcke abgetrennt, und der im Schlamm zurückgehaltene Saft durch langsames Auspressen in Schrauben- oder Spindelpressen nach Möglichkeit gewonnen. Diese Arbeit war höchst beschwerlich und kostspielig, ja für sehr ausgedehnten Betrieb fast unausführbar. Mit der Einführung des neueren Scheidungsverfahrens ist sie wohl ganz allgemein durch die Arbeit mit Filterpressen (besser Fachfilter genannt) ersetzt worden.

Bei anderen Industrien sind die Filterpressen schon längst bekannt; sie wurden beispielsweise in England schon 1828 für Needham namentlich zur Trennung der Porcellanmasse vom Wasser patentirt. Die erste Anregung zu der jetzt in Zuckerfabriken üblichen Filterpresse gab eine für Thonpressung 1862 in London ausgestellte Verbesserung dieses Fachfilters, wonach Daneck bald nachher eine speciell für Rübensaftschlamm geeignete construirte. Diese Filterpresse fand eine günstige Aufnahme und wurde sehr bald vielfach verändert und verbessert; namentlich sind ausser Daneck die Namen Riedel, Trinks und Dehne zu nennen [1]). Es ist schwer, ohne Zuhilfenahme von Zeich-

[1]) Ueber den Antheil der einzelnen Maschinenbauer an dieser Entwicklung sehe man Zeitschr. 1864, 642.

nungen einen Begriff von der Einrichtung der Filterpressen zu geben, weshalb wir auf eine weitere Besprechung derselben verzichten müssen.

Mit der Erzeugung bedeutender Schlammmengen durch die neueren Scheideverfahren wurde bald ein empfindlich vermehrter Verlust an Zuckersaft, der in den Schlammmassen verblieb, fühlbar, und man wurde darauf bedacht, einen Theil dieses Zuckersaftes wieder zu gewinnen. Man versuchte dies theils durch Aussüssen des Schlammes in den Filterpressen selbst, theils durch besondere weitere Verarbeitung des Schlammes.

Namentlich hat Stammer [1]) bald nach der allgemeinen Annahme der Filterpressen Untersuchungen und Vorschläge in dieser Beziehung gemacht und die Vermeidung dieser Verluste angebahnt. Mit gutem Erfolg hat Bodenbender [2]) ein Entsaftungsverfahren für Schlammpresslinge aufgestellt, welches auf der längeren Einwirkung des Wassers bei systematischem Auslaugen des zerbröckelten Schlammes beruht und welches in zahlreichen Fabriken Anwendung gefunden hat.

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Schlammes, wie man denselben bei den verschiedenen Verfahrungsweisen erzielt, über den Zuckerverlust, welcher durch dessen Saftrückhalt veranlasst wird, und über seinen Düngewerth sind von vielen Chemikern ausgeführt worden; die Resultate zeigen, wie zu erwarten stand, grosse Verschiedenheiten. Mehrfach ist auch versucht worden, das Verhältniss der fremden Stoffe, welche im Schlamm aus einer gegebenen Menge Rübensaft ausgeschieden wurde, also den reinigenden Erfolg der Scheidung und Saturation, zu ermitteln. In directer Weise durch Analyse des Schlammes hat dies Stammer [3]) ausgeführt, während man sich bisher mit Saftuntersuchungen und Differenzbestimmungen begnügte. In landwirthschaftlicher Beziehung verdient der Scheideschlamm vorzüglich wegen des dadurch ermöglichten Ersatzes an Magnesia und Phosphorsäure Beachtung. Ausser dieser eben besprochenen Scheidung des Saftes mit Kalk und Kohlensäure sind im Laufe der Zeit zahlreiche andere Substanzen in Vorschlag gekommen, welche die Kalkmischung theils ersetzen, theils die Wirkung derselben vervollständigen sollten. Alle diese Vorschläge haben aber wenig Anerkennung gefunden und sich nicht einzubürgern vermocht, und es genügt daher die empfohlenen Substanzen nur zu nennen; es sind:

Thonerdesalze der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure, Eisenoxydhydrat, schweflige Säure und schwefligsaures Calcium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, schwefelsaures Magnesium, kohlensaures Ammonium, fette Säuren, Kieselflusssäure [4]), Phosphorsäure, saures phosphorsaures Calcium und dergleichen mehr. Von diesen Stoffen scheint allein

[1]) Stammer, Dingl. pol. J. CLXXXII, 334; Zeitschr. 1867, 450 u. 651; 1868, 283. [2]) Bodenbender, Zeitschr. 1869, 148; 1873, 14. [3]) Stammer, Zeitschr. 1872, 728. — [4]) Vergl. I, 319 d. B.

nur die Phosphorsäure berufen bleibenden Fuss bei der Fabrikation zu fassen, seitdem der Verfasser [1]) die Wirkung und die Vorzüge derselben, sowie auch ihre Darstellung im Grossen ausführlich beschrieben hat.

Der zweite Theil der Saftreinigung, die Filtration über Knochenkohle, wird noch jetzt im Wesentlichen in derselben Weise betrieben wie früher, dagegen hat die Behandlung der Knochenkohle behufs ihrer Wiederbenutzung namhafte Verbesserungen erfahren. Die Behandlung der Säfte mit Knochenkohle ist einer der kostspieligsten Theile der Zuckerfabrikation und es ist daher sehr natürlich, dass das Bestreben fast unausgesetzt dahin gerichtet ist, dieselbe einzuschränken oder ganz durch eine andere Behandlung zu ersetzen. Man hat dabei zu beachten, dass die Filtration wesentlich in zwei Perioden stattfindet. Zunächst wird nämlich der geschiedene und saturirte Saft als solcher filtrirt und dann daraus in der Rohzuckerarbeit Rohzucker dargestellt. Dann wird dieser aufgelöst, sei es in Wasser (Raffineriearbeit), sei es in filtrirtem Saft (Melisarbeit), und daraus weisser Zucker in Broden fabricirt, nachdem die Auflösung abermals einer sehr sorgfältigen Filtration unterworfen worden ist.

Man beachte nun, dass diese zweite Periode, die man als Filtration für die Raffinerie zusammenfassen kann, und die vorzugsweise, weil auf weisse Waare berechnet, die Entfärbung bewirken soll, von jenen Bemühungen unberührt geblieben ist, weil die Herstellung reinen weissen Zuckers ohne starke Knochenkohleanwendung nicht ausführbar ist. Nun hat man aber vielfach diese Entfärbung auch als den allgemeinen Zweck der ersten, der Saft- oder Rohzuckerfiltration angesehen, und die mancherlei Mittel, welche auf den Saft entfärbend wirken, an ihre Stelle zu setzen versucht. Es ist aber die Entfärbung nur der sichtbare, keineswegs der wichtigste Erfolg der Saftfiltration, welche vielmehr, wenn sie in richtiger Verbindung mit der Kalkarbeit angewandt wird, die Entfernung noch anderer Nichtzuckerstoffe als des Farbstoffes bewirkt. Die neueren Scheidemethoden, indem sie die Möglichkeit boten, durch starke Kalkanwendung helle, fast farblose Säfte zu erzielen, verleiteten nun dazu, die Knochenkohle in geringerem Verhältnisse anzuwenden, und so ist es geschehen, dass man zwar hellere, aber im Uebrigen unreinere Producte dort erzielt hat, wo man diesem Streben eine zu weitgehende Folge gegeben hat. Dies ist besonders in Frankreich und theilweise in Belgien, überhaupt in denjenigen Ländern der Fall, wo man die französische Arbeitsweise zum Muster genommen hat, während man in Deutschland die reinigende Wirkung der Kohle für wichtiger als die entfärbende erkannt und in grösserer Ausdehnung beibehalten hat. Wie bereits gesagt ist die zweite Periode der Filtration hiervon nicht beeinflusst worden, man kann im Gegentheil nur

[1]) Scheibler, Zeitschr. 1873, 973.

sagen, dass die weniger gereinigten Rohmaterialien der Raffinationsarbeit mehr Schwierigkeiten darbieten müssen. In Deutschland gehen die beiden Fabrikationszweige vielfach in einander über; man stellt in verschiedener Weise aus dem Saft Verbrauchszucker dar, ohne erst Rohzucker als besondere Verkaufswaare fertig zu machen, und so ist hier die erste Reinigung wichtiger als die blosse Entfärbung und die mehr gemeinsamen Interessen der Raffinerie und Rohzuckerfabrikation haben gegen diejenige Art zu arbeiten gewirkt, welche anderwärts die Trennung dieser Interessen begünstigt hat.

So kommt es, dass man jetzt in der Rohzuckerfabrikation zwei Arbeitsweisen unterscheiden kann, welche zwar mehrfach modificirt in einander übergehen, aber doch in ziemlich deutlicher Weise in den verschiedenen Fabriken erkannt werden können, und welche nicht als Raffinerien zu betrachten sind: die eine, welche man die französische nennen kann, legt den Schwerpunkt der Saftreinigung in die Behandlung mit Kalk, und wendet von diesem verhältnissmässig grosse, von Knochenkohle dagegen nur geringe Mengen an; die andere, die deutsche Arbeitsweise, betrachtet die Filtration als die Hauptsache und wendet daher geringere Mengen Kalk, aber möglichst grosse Knochenkohlemengen, d. h. viele Filter an.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass letztere Art zu arbeiten die besseren Säfte liefert; welche Methode aber für die Rohzuckerfabrikation die vortheilhaftere ist, dürfte noch nicht entschieden sein.

Mit der Wirkungsweise der Knochenkohle im Allgemeinen oder in besonderen Beziehungen beschäftigten sich die Arbeiten von Rahe [1]), Anthon [2]), Kunze u. Reichardt [3]), Bodenbender [4]), Kohlrausch [5]), Schwarz [6]) sowie auch die des Verfassers [7]).

Die Absüssung der Filter nach verschiedener Weise studirte Stammer [8]), der auch die stattgefundene Absorption an Nichtzuckerstoffen auf directem Wege bestimmte [9]).

Die Anwendung der Knochenkohle von allgemeineren Gesichtspunkten, namentlich in der Raffinerie, betrifft eine Arbeit von Wallace [10]).

Von den zahlreichen Untersuchungen der Knochenkohle sind die von H. Schulz [11]), von Reichardt [12]) und von Walz [13]) anzuführen; nach einer ganz speciellen Richtung hin prüfte auch Stammer [14]) die-

[1]) Rahe, Zeitschr. 1863, 88. [2]) Anthon, Dingl. pol. J. CLXXXIX, 72 u. 137. [3]) Kunze u. Reichardt, Zeitschr. 1869, 772. [4]) Bodenbender, Zeitschr. 1870, 22. [5]) Kohlrausch, Zeitschr. der österreichischen Zuckerfabrikanten I, 410. [6]) Schwarz, Dingl. pol. J. CCV, 430; Zeitschr. 1873, 42. [7]) Scheibler, Zeitschr. 1872, 101. [8]) Stammer, Dingl. pol. J. CLXXXI, 147. [9]) Zeitschr. 1872, 914. [10]) Wallace, Dingl. pol. J. CCI, 159; Zeitschr. 1871, 349. [11]) Schulz, Zeitschr. 1866, 707. [12]) Reichardt, Zeitschr. 1869, 327. [13]) Walz, Americ. Chem. 1871, 168; Zeitschr. 1873, 767. [14]) Stammer, Zeitschr. 1870, 332.

selbe, nachdem er schon früher [1]) die Einwirkung der Salzsäure in allen ihren Einzelheiten studirt hatte. Die Absorption von Zucker durch die Knochenkohle untersuchte der Verfasser [2]), die Art der Bestimmung des absorbirten Zuckers stellte Sostmann [3]) fest.

Bei der Untersuchung der Knochenkohle in verschiedenen Perioden der Fabrikarbeit ist die Bestimmung des Kalkgehaltes und die der Entfärbungskraft vor Allem von Wichtigkeit. Viele Methoden für erstere sind zwar vorgeschlagen und empfohlen worden, jedoch ist fast ausschliesslich die vom Verfasser [4]) angegebene in Gebrauch. Sie wurde von Stammer [5]) in Vergleich mit anderen Methoden geprüft.

Behufs Bestimmung der Entfärbungskraft der Knochenkohle sind verschiedene Instrumente in Anwendung gekommen, so die Colorimeter von Ventzke [6]), von Duboscq [7]), von Saleron [8]), sowie das Farbenmaass von Stammer [9]), welches auch zur Bestimmung der Farben aller Arten Fabrikationsproducte leicht und bequem angewendet wird. Neuerdings hat sich auch Vierordt um diese Bestimmung verdient gemacht [10]).

Nachdem die Knochenkohle in den Filtern ihre Wirkung ausgeübt hat, wird der Saft daraus durch Wasser verdrängt und die Kohle dann der Wiederbelebungsarbeit unterworfen, d. h. zum Wiedergebrauch tauglich gemacht.

Im Allgemeinen geschieht dies in derselben Weise wie früher, doch haben die Arbeiten im Einzelnen wesentliche Verbesserungen erfahren, so dass die ganze Wiederbelebung eine wirksamere und rationellere ist. Hier wird es genügen, unter Hinweisung auf mehrere der oben bereits erwähnten Arbeiten, sowie der unten noch hervorgehobenen [11]) Folgendes zu erwähnen.

Die früher mehrfach angewandte trockne ist fast durchweg durch die nasse Gährung ersetzt worden; die Säuerung mit Salzsäure wird im Allgemeinen wirksamer und regelmässiger ausgeführt, allen Theilen dieser und der folgenden Operationen eine ganz besondere, ins Einzelne gehende Aufmerksamkeit gewidmet. Besonders gilt dies für das Waschen und das Glühen.

[1]) Stammer, Zeitschr. 1867, 676. [2]) Scheibler, Zeitschr. 1870, 218. [3]) Sostmann, Zeitschr. 1872, 175. [4]) Scheibler, Zeitschr. 1859, 285; 1861, 525. [5]) Stammer, Dingl. pol. J. CLXV, 45 u. 135. [6]) Ventzke, Zeitschr. 1860, 381; 1861, 495. [7]) Duboscq, Zeitschr. 1871, 89. [8]) Saleron, Zeitschr. 1872, 414. [9]) Stammer, Zeitschr. 1871, 586. [10]) Vierordt, Anweisung zur Spectrocolorimetrie, Berlin 1873. [11]) Anwendung des salzsauren Gases, Beanes, Zeitschr. 1865, 361. — Ueber Baumann's Auskochapparat. Oesterreichischer Marktbericht VII, Nr. 3 — Mechanische Einrichtung bei der Wiederbelebung, Gordon, Zeitschr. 1869, 395; Dingl. pol. J. CXCII, 161. — Ueber Glühung und Gährung, Hodek, Zeitschr. 1871, 342. — Glühofen für continuirlichen Betrieb, Zeitschr. 1865, 291; Dingl. pol. J. CLXXVII, 140 u. 215.

Zum Waschen wendet man in den meisten Fabriken die Klusemann'sche Maschine an, welche die übrigen Wäschen mehr und mehr verdrängt hat. Zum Waschen der Kohle ist der aus den Verdampfapparaten stammende ohne Wasserzusatz condensirte Saftdampf, das sogenannte Brüdenwasser, zuerst von Stammer [1]) empfohlen und angewendet worden. Eissfeld [2]) hat dann diese Anwendung wesentlich dahin vervollkommnet, dass er der eigentlichen Wäsche ein Auskochen mit diesem ammoniakhaltigen Wasser folgen liess und dazu einen eigenen, jetzt viel verbreiteten Apparat construirte.

Mehrfach ist auch die Behandlung der Knochenkohle mit Sodalauge, welche man schon früher zum Entgypsen anwendete, als hauptsächlichstes Wiederbelebungsmittel benutzt worden. Wenngleich sie noch vielfach als Hilfsmittel gebraucht wird, hat doch eine weiter ausgedehnte Verwerthung derselben nicht stattgefunden.

Zum Glühen der gewaschenen, gedämpften und möglichst trocknen Kohle findet man in deutschen Fabriken am meisten den in mehrfacher Weise verbesserten Schatten'schen Ofen in Gebrauch. Der Hauptfehler desselben, der mangelhafte Abzug der Glühproducte, hat eine durchgreifende Abhilfe noch nicht gefunden. Dagegen hat man sich mit Erfolg bestrebt, die Entleerung der geglühten und wieder abgekühlten Kohle zu einer ununterbrochenen, vom Willen der Arbeiter unabhängigen zu machen und einem Mechanismus zu übertragen. Nur zwei solcher Einrichtungen sind durch vielfache Ausführung in die grosse Praxis übergegangen: in Deutschland die mechanische Entleerung der Kühlröhren von Langen und in Frankreich und Belgien der Ofen von Ruelle. Ausserdem werden in einigen englischen Fabriken mechanische oder Retortenglühöfen benutzt.

Der Langen'sche Ofen [3]) entspricht von allen dem Zwecke am besten, indem er ohne Beihilfe die Knochenkohle in fast ununterbrochener Weise und mit geringer regulirbarer Geschwindigkeit auslaufen lässt.

Seiner grossen Beliebtheit und in mancher Beziehung sehr rationellen Construction wegen ist hier noch der in französischen Fabriken viel gebrauchte Ofen von Blaize [4]) zu nennen, welcher jedoch nicht mit selbstthätiger Entleerung versehen ist.

Nach diesen Andeutungen über die Fortschritte, welche Anwendung und Wiederbelebung der Knochenkohle erfahren haben, gehen wir zu dem letzten Theil der Arbeiten über, welchen der gereinigte Rübensaft unterworfen wird, nämlich dem Kochen und der Fertigstellung des Endproductes.

[1]) Stammer, Zeitschr. 1864, 634. [2]) Eissfeld, Zeitschr. 1870, 663; Dingl pol. J. CCVI, 405; Ueber das Verfahren berichtete auch Bodenbender, Zeitschr. 1872, 233. [3]) Dingl. pol. J. CLXXXII, 459 (mit Abbildungen). [4]) Blaize, Zeitschr. 1864, 719.

Um den Zucker aus der möglichst gereinigten Lösung (Dicksaft, Klärsel) zu erhalten, muss er hauptsächlich vom Wasser getrennt werden: man muss die Lösung bis zum Krystallisationspunkte verdampfen. Diese Wasserentziehung geschieht in zwei Perioden, die als Verdampfen und Verkochen unterschieden werden. Zu ersterer dienen die Verdampfapparate, es geht derselben eine Filtration vorher, es folgt eine zweite darauf; die zweite Wasserentziehung geschieht im Vacuum, sie liefert das krystallisirende Product, die Füllmasse.

Je nach dem Ziel der Fabrikation sind dreierlei Arten derselben zu unterscheiden:

1. Die Rohzuckerarbeit, deren Ziel nur die Herstellung eines Mittelproductes oder Halbfabrikates, des Rohzuckers, ist;

2. die Raffineriearbeit, welche aus diesem Rohzucker einen reinen zum Verbrauche geeigneten Zucker in Form von Broden, Stücken oder einzelnen Krystallen darstellt, und

3. die Melisarbeit, welche diese beiden Arbeiten in eine vereinigt und direct, ohne erst Rohzucker als Handelswaare zu erzeugen, Verbrauchszucker in Broden, Stücken oder Krystallen darstellt.

Die Fabrikation des Rohzuckers bildet natürlich überall die Hauptarbeit, sie ist auch ein Theil der Melisfabrikation, wenn auch der Rohzucker sofort wieder weiter verarbeitet wird. In Frankreich, Russland, Belgien und Oesterreich wird fast aller Saft auf Rohzucker als Handelswaare verarbeitet und die Raffinerie bildet eine ganz davon getrennte Fabrikation. In Deutschland dagegen hat die Melisfabrikation eine weitaus grössere Bedeutung erlangt; sie liefert zwar ein weniger schönes aber ökonomisch vortheilhafteres Product.

Im Ganzen bedienen sich aber alle Arbeitsweisen der gleichen Mittel zur Erreichung des gesteckten Zieles und wir können diese also hier in gemeinsamer Uebersicht behandeln.

Zum Verdampfen wie zum Verkochen wendet man allgemein geschlossene Apparate und eine durch Pumpen und Wassereinspritzung erzeugte Luftverdünnung an. Die offenen Pfannen sind fast aus allen Fabriken verschwunden und finden sich jedenfalls nur in solchen, welche noch eine alte Einrichtung beibehalten haben. Die Verdampfapparate, welche man als Robert'sche oder Tischbein'sche bezeichnet, wurden bekanntlich 1850 durch Tischbein in Europa eingeführt und fanden sehr schnell Eingang in den Fabriken. Sie sind im Laufe der Zeit mannigfach abgeändert worden, aber das Princip ist unverändert geblieben. Sie bestanden ursprünglich aus drei geschlossenen Körpern, man begnügte sich später und jetzt vielfach mit zweien und baut diese jetzt in Deutschland häufiger liegend als stehend. Auch der Vacuumapparat, worin alle Producte, welcher Art sie auch seien, zu Füllmasse fertig gekocht werden, hat einzelne Verbesserungen erfahren.

Man kann im Vacuumapparat die verschiedenen reinen Klärsel in zweierlei Art fertig kochen: entweder dampft man sie nur einfach zu derjenigen Concentration ein, bei welcher nachher bei ruhiger Erkaltung die Krystallisation erfolgt, oder man bewirkt diese schon im Apparat selbst und entleert aus demselben eine bereits krystallisirte, breiig-flüssige Masse. Letztere Art zu kochen, das Kochen auf Korn, welche für Brod- und Verbrauchszucker ausschliesslich Anwendung findet, ist in der neueren Zeit mehr und mehr auch auf Rohzucker ausgedehnt worden und liefert die schönen reinen Korn- und Krystallzucker, eine früher nicht gekannte Waare.

Als Zusatz zu den Klärseln vor dem Kochen oder während desselben sind hier die mineralischen Säuren zu nennen, welche oftmals versucht und auch stellenweise im grossen Betriebe angewendet worden sind. Diese Zusätze geschehen, um die starke Alkalinität der Zuckerlösungen vor dem Verkochen zu beseitigen, sowie auch auf Grund von Untersuchungen, die der Verfasser [1]) über die melassebildende Kraft der nichtkrystallisirenden Nichtzuckerstoffe angestellt hat, die man hierbei in krystallisirbare Salze verwandelt, die nicht mehr als Melasse erzeugend wirken.

Die schweflige Säure ist schon früher und neuerdings von Monnier [2]) empfohlen worden. Seyferth [3]) hat sie dann in anderer Weise in das Kochen der Klärsel einzuführen empfohlen; das Verfahren hat aber die davon erwarteten Erfolge nicht gezeigt. In letzterer Zeit hat dann Marguéritte die Salzsäure oder Schwefelsäure angewendet in der Absicht, die organischen Säuren während des Kochens auszutreiben und an Stelle ihrer unkrystallisirbaren die krystallisirbaren Salze der zugesetzten Säuren zu bringen [4]). Feltz [5]) hat nachgewiesen, dass allerdings bei der niedrigen Temperatur, welche während des Verkochens im stark luftverdünnten Raume herrscht, die Inversion des Zuckers bei diesem Verfahren eine unbedeutende ist. Wird aus der gekochten Masse Rohzucker erzeugt, so wird dieselbe meistens und bei den geringeren Nachproducten immer in grössere Formen gefüllt und nach einiger Zeit durch Ausschleudern in Zucker und Syrup getrennt. Um die Construction der dazu dienenden Maschinen (Schleudertrommeln, Centrifugen und Maischmaschinen) hat sich Fesca grosses Verdienst erworben, indem er dieselben wesentlich zweckmässiger, dauerhafter und sicherer herstellte als bisher.

Behufs vollständiger Entfernung des den Zuckerkrystallen anhaftenden Syrups wird reiner Syrup, Wasser oder Dampf in die Centrifuge gegeben, welche den Zucker durchdringen und reinigen. In neuerer

[1]) Scheibler, Zeitschr. 1869, 343. [2]) Monnier, Journ. des fabric. de sucre IX, Nr. 17. [3]) Seyferth, Zeitschr. 1870, 235. [4]) Marguéritte, Zeitschr. 1873, 915. [5]) Feltz, Zeitschr. 1873, 917.

Zeit wird diese Arbeit (Ausdecken) zu dem Zweck ausgeführt, um aus gewissen Füllmassen weisse, zum Verbrauch geeignete Zucker (Farin, Pile, Stückenzucker etc.) gewinnen zu lassen. Von diesen neuen Deckverfahren sollen hier nur genannt werden: 1. die „russische Dampfdecke“, welche nicht durch Verdünnung und Verdrängung, sondern durch Erwärmung und dadurch herbeigeführte Verflüssigung des Syrups wirkt; 2. das „Schröder-Weinrich'sche Verfahren“ [1]), bei welchem die Zuckermasse in besondere Formen gebracht und nach dem Ausschleudern mit einem Gemisch von getrocknetem Dampf und warmer Luft ausgedeckt und weiss gemacht wird; endlich 3. das „Priew'sche Verfahren“, bei welchem die geschleuderte, nicht geformte Masse ebenfalls mit getrocknetem Dampf und Luft gedeckt und gereinigt wird.

Von allen diesen Verfahren hat das Schröder-Weinrich'sche die meiste Beachtung und eingehendste Beleuchtung von verschiedenen Seiten gefunden; es hat die Erzeugung eines billigeren Verbrauchszuckers gefördert.

Die Herstellung des Brodzuckers, Melis oder Raffinade findet noch in derselben Weise wie früher statt, nur ist die mühsame Arbeit des Ausfüllens der Füllmasse in die Brodformen durch die mechanische Füllhauseinrichtung von Herbst [2]) so umgeändert worden, dass nur noch sehr geringe Ansprüche an die Menschenarbeit gemacht werden.

Hiermit sind wir an dem einen Endpunkt der Zuckerfabrikation, d. h. bei dem zum Verkauf und Verbrauch fertigen Zucker, angelangt. Die hiervon abfallenden Syrupe liefern beim weiteren Verarbeiten (Eindicken und Krystallisirenlassen) geringwerthigere Zucker und endlich einen Syrup, aus dem weiterhin keine Zuckerkrystalle mehr erhalten werden können. Die geringwerthigeren Zucker sind die Nachproducte, welche wieder zu Klärseln gelöst, gereinigt und auf reine Waare verarbeitet werden; der letzte Syrup, der keine Krystalle mehr liefert, ist die Melasse.

Die Verwendung der letzteren besteht bis jetzt noch ganz allgemein darin, dass man sie der Gährung unterwirft, den Spiritus abdestillirt und den Rückstand (Schlempe) entweder auf Kalisalze verarbeitet, oder — was ungleich rationeller ist, aber viel seltener geschieht — direct zum Düngen der Felder ausnutzt. Zahlreich sind die Bemühungen gewesen, den Zucker der Melasse als solchen daraus zu gewinnen. Diese Bemühungen haben bisher im Allgemeinen nur wenig Erfolg gehabt. Es gehören hierher das Baryt-Verfahren und die Osmose [3]) von Dubrunfaut. Ersteres ist auf eine Fabrik beschränkt geblieben und letzteres ist in denjenigen französischen und belgischen Fabriken,

[1]) Weinrich, Zeitschr. 1871, 314, 582, 701. [2]) Herbst, Ausführlich beschrieben in Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation 831 ff. [3]) Dingl. pol. J. CLXXXIV, 149; CLXXXVI, 44; CXCIV, 60.

welche es eingeführt haben, mehr zur Reinigung der Zuckernachproducte von mineralischen Salzen (namentlich Salpeter), als zur Zuckergewinnung aus Melasse in Anwendung gekommen. Ein anderes Verfahren, Elutionsverfahren genannt, rührt vom Verfasser [1]) her. Es besteht darin, dass die Melasse zunächst durch Kalkzusatz in Melassenkalk umgewandelt, dieser dann getrocknet und endlich mit schwachem Branntwein ausgezogen wird, wobei fast reiner Zuckerkalk zurückbleibt, welcher den grössten Theil des Zuckers der Melasse enthält, und leicht auf Zucker selbst verarbeitet werden kann. Das Verfahren, welches in allen seinen chemischen Theilen fertig durchgearbeitet ist, scheiterte anfangs an der technischen Schwierigkeit, rohen trocknen Melassenkalk zu erzeugen, wird aber jetzt in der Zuckerfabrik Wasserleben bei Wernigerode im grossen Maassstabe zur Durchführung gebracht. Ein anderes in letzterer Zeit noch aufgetauchtes Verfahren ist das Sebor'sche, von welchem aber bisher technische Einzelheiten noch nicht bekannt geworden sind.

Mit der Lösung des Problems der Zuckergewinnung aus der Melasse wird die Zuckerfabrikation erst ihren eigentlichen Abschluss gefunden haben. Dass sie diesen finden wird ist nur eine Frage der Zeit und man darf an dieser Lösung um so weniger zweifeln, als die Zuckerindustrie während des letzten Jahrzehends, Dank des unermüdlichen, auf ein gleiches Ziel gerichteten Strebens zahlreicher Chemiker und Techniker, so hervorragende Fortschritte gemacht hat, wie sie nur wenige andere Industriezweige aufzuweisen haben.

Ueber Zucker auf der Wiener Weltausstellung vergl.: C. E. Thiel, Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie. Sect. II. Zucker, Chocolade, Zuckerwaaren und Kaffeesurrogate. a. Zucker, von L. Wrede. Amtlicher Bericht der Centralcommission des deutschen Reiches Bd. I, Heft 3, S. 181.

Die Auszeichnungen für Zucker auf der Wiener Weltausstellung sind unter Gruppe IV „Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie“ vermerkt.

[1]) Scheibler, Zeitschr. 1865, 117; 1872, 253.

Spiritusfabrikation.

Von Dr. **Max Märcker,**
Professor zu Halle a. S.

Alkoholgährung.

Die Frage der Alkoholgährung ist in der allerneuesten Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, welche zu so widersprechenden Resultaten geführt haben, dass es als eine sehr schwierige Aufgabe bezeichnet werden muss, eine auch nur annähernd befriedigende Uebersicht über den Stand dieser für die Spiritusfabrikation so fundamentalen Frage zu geben; wenn daher irgendwo, so muss hier der Verfasser dieses Berichtes um Nachsicht bitten; bei der Wichtigkeit der Frage wollte es jedoch scheinen, als ob die Behandlung des allerdings so wenig abgeschlossenen Gegenstandes immerhin noch der vollkommenen Weglassung desselben vorzuziehen wäre.

Eine gedrängte Uebersicht derjenigen Hauptresultate einiger früheren Forschungen und Theorien, die zwar vor der Zeit, welche der vorliegende Bericht umfasst, liegen, aber in engster Beziehung zu neueren Untersuchungsn stehen, dürfte der Vollständigkeit halber hier am Platze sein.

Wenn wir von den ältesten Untersuchungen, denjenigen Cagniard de Latour's und Schwann's, durch welche zwar zuerst die pflanzliche Natur der Hefe zur Evidenz erwiesen wurde, Berzelius' und Mitscherlich's, durch welche, in der bekannten Contact-Theorie, eine wenig befriedigende Erklärung der Gährungserscheinungen versucht wurde, absehen wollen, so ist es zunächst die mechanische Gährungstheorie Liebig's, welche in ihren Consequenzen bis in die neueste Zeit hineinreicht; sie wurde ihrer Zeit so allgemein herrschend, dass man nahezu zwei Jahrzehnte derselben fast unbedingt huldigte und dass sich eigentlich erst in den Jahren 1858 bis 1863 in den Pasteur'schen Untersuchungen ein Widerspruch gegen dieselben hervorwagte.

Die Ansichten, welche Liebig zuerst in einem in Poggendorff's Annalen der Chemie und Physik „Ueber die Erscheinungen der Gährung, Fäulniss und Verwesung und ihre Ursachen" enthaltenen Aufsatze 1839, sodann in den zahlreichen Auflagen seiner „Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie (I. Auflage, 1840)", sowie an anderen Stellen mehrfach ausgesprochen hat, gipfeln ungefähr in folgenden Sätzen:

Unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft und bei Gegenwart ausreichender Mengen von Feuchtigkeit ist die grosse Gruppe der Proteïnstoffe befähigt, Zersetzungen zu erleiden, welche mit Fäulniss bezeichnet werden. Der Sauerstoff ist die Hauptursache des Eintretens der Fäulnisserscheinungen, indem die Molecule des fäulnissfähigen Körpers in eine Bewegung versetzt werden, durch welche der Zerfall des betreffenden Körpers eingeleitet wird; diese Bewegung der Molecule dauert fort, auch wenn der zur Einleitung der Bewegung nothwendige Sauerstoff im Verlaufe der Erscheinung ausgeschlossen wird. Kommen die in Bewegung begriffenen Molecule eines solchen Körpers, welcher Ferment genannt wird, mit den augenblicklich ruhenden, aber zur Bewegung und zum Zerfall leicht disponirten Moleculen eines anderen Körpers zusammen, so wird letzterer durch Uebertragung der Bewegung zur Zersetzung gebracht.

Ein Ferment ist nun nach Liebig die Hefe; dieselbe beginnt unter dem Zutritt von Sauerstoff eine lebhafte Zersetzung und überträgt sie auf den Zucker, dessen Molecule hierdurch zu Alkohol und Kohlensäure umgelagert werden. Da zum weiteren Verlauf der Bewegung des Fermentes Sauerstoff nicht mehr erforderlich ist, so verläuft auch die Gährung bei späterem Sauerstoffausschluss vollständig, wenn nur zur Einleitung der Bewegung anfänglich genügend Sauerstoff vorhanden war; die Gährung stellt sich demnach als ein mechanischer Vorgang, als die Uebertragung einer Bewegung, wie man solche Vorgänge vielfach in der Chemie kennt, dar.

Der wundeste Punkt der Liebig'schen Gährungstheorie war der Umstand, das dieselbe nicht in Einklang zu bringen war mit den Beobachtungen Schwann's und Caginard de Latour's, dass die Hefe organisirter Natur sei und dass demnach die Gährung nicht durch den Zerfall und die Auflösung der Hefe, wie Liebig ausschliesslich behauptete, sondern durch die Organisation und das Wachsthum derselben verursacht werde. Liebig leugnete anfangs vollständig die organisirte Natur der Hefe ab (Pogg. Ann. l. c.) und als er dieselbe in Folge späterer Untersuchungen von Mitscherlich und Anderen zugeben musste, hielt er an der Behauptung fest, dass auch andere, zweifellos unorganisirte Stoffe, wie Pflanzenleim, Eiweiss, Blut etc., die Alkoholgährung erregen könnten, welche nur durch den Zerfall dieser Körper eingeleitet werde, ebenso wie es auch der Zerfall

der Hefe, auch wenn man dieselbe wirklich als organisirt auffasse, ihr Tod, nicht ihr Wachsthum und Leben sei, welcher die Gährung verursache. Mit der ihm eigenen Kraft der Darstellung, mit glänzender Beredtsamkeit und Ueberzeugungsgabe in Wort und Schrift, ja auch mit beissender Satire[1]), bekämpfte Liebig die Ansichten seiner Gegner, der Anhänger der vitalen Gährungstheorie, in einer Weise, dass dieselben wirklich für lange Zeit aus dem Felde geschlagen, und die mechanische Gährungstheorie, als die befriedigendste Erklärung der Gährungsvorgänge, allgemein angenommen wurde.

Erst in den Jahren 1858 bis 1863 trat ein französischer Chemiker Pasteur mit den Resultaten mühevoller und umfangreicher Untersuchungen gegen die mechanische Gährungstheorie auf und zwar mit solchem Erfolge, dass mit einem Schlage die Liebig'sche Theorie in ihrer bisherigen Form unhaltbar wurde.

Das wesentlichste Resultat der Pasteur'schen Untersuchungen besteht darin, dass nicht allein die organisirte Natur der Hefe über allen Zweifel erhoben, sondern auch die Lebensbedingungen der letzteren auf das Eingehendste studirt, und der exacte Nachweis geführt wurde, dass unorganisirte Körper unter keinen Umständen alkoholische Gährung erregen könnten.

Im Gegensatz zu der von Liebig ausgesprochenen Ansicht lässt sich daher die Pasteur'sche Theorie in den Satz zusammenfassen:

„Die Gährung ist ein Vorgang, welcher in Beziehung steht nicht zum Absterben und zur Zersetzung der Hefe, sondern zum Lebensprocess und zur Entwickelung derselben. Alkohol und Kohlensäure sind entweder die Stoffwechselproducte der Hefepflanze, welche Zucker zum Aufbau und zur Unterhaltung ihres Körpers aufnimmt und die erstgenannten Stoffe als Zersetzungsproducte dafür ausscheidet, oder die Producte der Einwirkung eines Fermentes auf den Zucker, welches durch die Organisation der Hefe entsteht und während derselben wirkt[2])."

Die experimentelle Begründung dieser Theorie verdient in vielen Stücken classisch genannt zu werden; war auch die Thatsache von der pflanzlichen Natur der Hefe bereits durch Cagniard de Latour und Schwann constatirt und muss auch manche der von Pasteur beobachteten Erscheinungen nach neueren Untersuchungen Anderer eine andere Erklärung finden, so ist es doch Pasteur's unbestreitbares und hohes Verdienst, dass er die Gährungschemie mit einer Fülle von neuen

[1]) Vergl. Ann. Chem. Pharm. XXII, 100. [2]) Man sieht, Pasteur hat es nicht unbedingt ausgesprochen, dass Zucker ein Nahrungsmittel der Hefe sei, Alkohol und Kohlensäure aber Secrete; allein er weist andererseits diese Ansicht nicht zurück.

Beobachtungen bereicherte, welche für die Theorie und die Praxis der Gährung von gleicher Wichtigkeit waren.

Die wesentlichsten Resultate der Pasteur'schen Arbeiten sind ungefähr folgende[1]:

Sämmtliche Untersuchungen Pasteur's haben zunächst die interessante Thatsache ergeben, dass der Chemismus der Gährung keineswegs ein so einfacher Vorgang ist, wie man bisher annahm, denn es bilden sich bei der Zersetzung des Zuckers durch Hefe nicht ausschliesslich in glatter Auflösung Alkohol und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Alkohol}}{2\,C_2H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}$$

sondern es entstehen neben Alkohol und Kohlensäure, welche allerdings die grosse Hauptmasse der Gährungsproducte ausmachen, ganz regelmässig und in einem annähernd bestimmten Verhältniss (1 : 5) Bernsteinsäure und Glycerin, ausserdem wird aber noch ein Theil des durch die Gährung verschwindenden Zuckers in Cellulose und Fett — Bestandtheile der Gewebe der Hefepflanze — übergeführt. Die Menge des auf diese Weise der Zersetzung zu Alkohol und Kohlensäure entzogenen Zuckers muss natürlich je nach dem Eintreten einer grösseren oder geringeren Vermehrung der Hefe während der Gährung eine verschiedene sein, bei normaler und kräftiger Ernährung derselben beträgt sie ziemlich constant 6 p. C. des Zuckers[2]).

Welche Wichtigkeit diese Beobachtung Pasteur's für die Praxis der Spiritusfabrikation besitzt, leuchtet ein; sie giebt die Basis für die Berechnung der Alkoholausbeute aus zuckerhaltigen Materialien, deren Zuckergehalt nunmehr nicht voll, sondern nur zu 94 p. C. für die Alkoholbildung in Rechnung gezogen werden darf. Pasteur war ferner der Erste, welcher sich eingehender mit der Frage des Nährstoffbedarfs der Hefepflanze beschäftigte, und welcher darauf hinwies, dass zur Ernährung derselben, neben stickstoffhaltigen Stoffen, Mineralstoffe unentbehrlich seien. Von letzteren sind es namentlich Kalisalze und Phosphate, welche, ebenso wie bei der Ernährung höher organisirter Gewächse, eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der Hefepflanze zu spielen haben. Die eiweissartigen Stickstoffverbindungen des Thier- und Pflanzenreichs können zwar sämmtlich zur

[1]) Pasteur's Untersuchungen über Alkoholgährung finden sich: Ann. chim. phys. 1858, T. LVIII, 323 bis 426; deutsch von Victor Griessmayer, Separatabdruck, Augsburg 1871, bei Lampart & Comp. [2]) Nach dem neueren Standpunkt der Erklärung der Gährungserscheinungen stellen sich Wachsthum der Hefe und Erregung von Gährung als zwei zu trennende Vorgänge dar, und es dürfte bezüglich der Pasteur'schen Nebenproducte der Gährung zu constatiren sein, ob dieselben Producte des Wachsthums oder der Gährungserregung der Hefepilze sind.

Entwickelung der Hefe beitragen, aber die verschiedenen Verbindungen sind in dieser Beziehung keineswegs gleichwerthig in ihrer Leistung. So erwies sich Eiereiweiss[1]), allen früheren Angaben entgegengesetzt, als nicht besonders befähigt, die Hefe künstlich zu ernähren, besser abgepresste Muskelflüssigkeit und Blutserum. Andere Substanzen, wie Leim und Caseïn, brachten zwar die Hefe zur Entwickelung, aber selten die Alkoholhefe allein, da dieselbe ein zu günstiges Medium für die Entwickelung des organisirten Milchsäurefermentes ist. Das beste Mittel für die Ernährung und Vermehrung der Hefe waren aber ihre eigenen, in Wasser löslichen stickstoffhaltigen Verbindungen — ihr Wasserextract. Bei weitem die interessanteste Thatsache, welche zwar von Liebig später heftig bestritten, von Duclaux und später auch von A. Mayer jedoch vollkommen bestätigt wurde, ist die, dass die Hefepflanze ihren Stickstoffbedarf aus sehr einfachen anorganischen Verbindungen — aus Ammoniumsalzen — beziehen kann, wenn dieselben neben Zucker und den nothwendigen Mineralstoffen dargeboten werden. Damit steht die Hefepflanze vollständig auf einer Stufe mit den höher organisirten Pflanzen, welche bei den sogenannten Wasserculturen[2]) gleichfalls allein mit diesen Stoffen ernährt werden konnten, und ein Zweifel an der pflanzlichen Natur der Hefe kann nun nicht mehr laut werden[3]).

Auch ohne Nahrungsmittel im engeren Sinne (Mineralstoffe und stickstoffhaltige Substanzen) vegetirt die Hefe nach Pasteur weiter und erregt in reiner Zuckerlösung Gährung; ihr Leben soll sie in diesem Falle aus den löslichen stickstoffhaltigen Substanzen und Mineralstoffen ihrer eigenen Gewebe fristen, so dass gewissermaassen die Mutterkügelchen der Hefe von den Tochterkügelchen ausgesogen werden. Es bleibt in solchem Falle nach Vollendung der Gährung eine kranke, ausgezehrte Hefe zurück, welche von Neuem Gährung gar nicht mehr oder nur träge zu erregen vermag. Jedoch auch hier findet nach Pasteur eine Vermehrung und Organisation der Hefesubstanz statt, durch welche die Gährung bedingt wird.

Liebig in seinem Kampfe gegen die Pasteur'sche Theorie hat die Exactheit derjenigen Versuche Pasteur's, welche eine unter allen

[1]) Uebrigens bereits von Berzelius angegeben. [2]) Vergl. die Versuche von Knop, Nobbe u. A.). [3]) Das geschilderte Verhalten der Hefe ist als ein Hauptargument gegen die mechanische Gährungstheorie benutzt, insofern die Hefe nicht allein Stickstoff an die Gährungsflüssigkeit nicht abgäbe, sondern zur Vollziehung der Gährung sogar daraus aufnähme. Das Argument verliert jedoch seine Beweiskraft, sobald man Entwickelung der Hefe und Erregung von Gährung, wie dasselbe von Liebig u. A. geschehen ist, trennt, man darf nach der neuerdings reformirten, mechanischen Gährungstheorie eine Nährstoffaufnahme während des Wachsthums der Hefe zugeben und doch daran festhalten, dass die Gährung nicht in directem Zusammenhang zu dieser Nährstoffaufnahme stehe.

Umständen stattfindende Vermehrung der Hefe darthun sollten [1]), mit Recht bezweifelt und nachgewiesen, dass nur, wenn sehr geringe Mengen von Hefe in reiner Zuckerlösung ausgesäet werden, eine wirkliche Vermehrung der Hefesubstanz stattfand, während bei Aussaat grösserer Mengen regelmässig eine Gewichtsabnahme stattfand.

Damit stimmt es denn auch vollkommen überein, dass Pasteur selbst in einem Falle eine Gewichtsabnahme der Hefe, trotz gleichzeitiger Gährungserregung, zugeben muss.

Wenn man nämlich eine Zuckerlösung mit einem sehr grossen Hefeüberschuss versetzt, so tritt eine ausserordentlich stürmische Gährung ein, welche nicht sogleich aufhört, wenn sämmtlicher Zucker aus der Lösung vergohren ist, sondern sich noch eine geraume Zeit fortsetzt; die hierbei entstandenen Gährungsproducte — Alkohol und Kohlensäure — betragen bedeutend mehr, als aus der verwendeten Zuckermenge entstehen konnte, dagegen hat die Hefe bedeutend an Gewicht verloren. Die Pasteur'sche Erklärung für diese Erscheinung ist folgende: Die Hefe hat die Aufgabe, in ihrem Lebensprocesse Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu zersetzen; wenn nun eine grosse Hefemenge in eine Zuckerlösung gebracht wird, so tritt diese Zersetzung mit grosser Lebhaftigkeit ein, sie hält nicht ein, auch wenn sämmtlicher Zucker verzehrt ist, sondern sie setzt sich fort, indem die Hefe nunmehr auf Kosten der Cellulose, ihrer eigenen Gewebe, Alkohol und Kohlensäure erzeugt.

Hiermit scheint eine weitere Beobachtung Pasteur's übereinzustimmen, dass nämlich Hefe auch ohne Zuckerlösung eine wirkliche Gährung vollzieht und Alkohol und Kohlensäure bildet, sobald sie nur in günstige Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse gebracht wird; der so entstehende Alkohol kann allerdings in diesem Falle nur durch Auflösung und Zersetzung der Hefesubstanz entstanden sein.

Uebrigens gewinnt der geschilderte Vorgang der Selbstgährung der Hefe nach neueren Untersuchungen Liebig's, Traube's u. A. wesentlich andere Gesichtspunkte.

In der Erklärung, dass bei der Selbstgährung die Cellulose durch ihre Verflüssigung und Umbildung das Material zur Alkoholbildung und Kohlensäureentwickelung abgebe, hat Pasteur jedenfalls Unrecht, wie von Liebig [2]) dargethan ist. Denn in keinem Falle reichte selbst die gesammte Cellulose der Hefe hin, um die entstandene Alkoholmenge zu erklären — Liebig nimmt daher an, dass der Alkohol von einem dem Zucker identischen oder ähnlichem Körper stamme, welcher, da er

[1]) Pasteur rechnet dem Gewicht der entstandenen Hefe das Gewicht ihrer an die Gährungsflüssigkeit abgegebenen löslichen Bestandtheile — also ihre Stoffwechselproducte — zu und erhält so allerdings regelmässig mehr Hefe als er aussäete. Von Liebig wird diese Art zu rechnen mit vollem Recht als unzulässig bezeichnet. [2]) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 20.

durch Wasser aus der Hefe nicht extrahirt werden könne, nothwendig in Form einer festen Verbindung mit einem anderen Körper in der Zelle enthalten sein müsse, welcher reich an Stickstoff und schwefelhaltig sei[1]).

Eine andere Beobachtung Pasteur's steht in engster Beziehung zu den neuesten Fortschritten auf dem Gebiete der Gährungschemie (Brefeld u. A.). Die Hefe zeigt nämlich bei unbeschränktem Luftzutritt und bei Luftabschluss (oder wenigstens gehindertem Luftzutritt) eine sehr verschiedene Vegetation.

Wenn man eine Zuckerlösung in sehr flacher Schicht mit Hefe versetzt, so tritt eine sehr träge Gährung ein, und es kann ein Gewichtstheil Hefe nur sechs bis acht Gewichtstheile Zucker zersetzen, aber die Hefe nimmt hierbei an Gewicht bedeutend zu und vermehrt sich in grossartigem Maasse. Wenn man nun andererseits Hefe bei unvollkommenem Luftzutritt in hoher Schicht mit einer gleichen Zuckerlösung vermischt, so wächst die Hefe nur träge und vermehrt sich wenig, aber sie ist im Stande, ungefähr das 100fache ihres Gewichtes an Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu zersetzen.

Es kann hiernach kein Zweifel bestehen, dass die Lebensvorgänge der Hefe sich bei Abschluss von Luft wirklich in einer anderen Richtung vollziehen, als bei Luftzutritt, dass letzterer die Hefe zu einem mächtigen Wachsthum, ersterer dieselbe zur energischen Vollziehung der Zuckerspaltung anregt. Die hiernach naheliegende Schlussfolgerung, dass Wachsthum der Hefe und Erregung von Alkoholgährung zweierlei seien, ist von Pasteur jedoch nicht gezogen, dagegen bildet dieselbe die Grundlage der neueren Liebig'schen Gährungstheorie und der Ansichten von Brefeld.

Pasteur suchte später die eben besprochene Erscheinung in Einklang mit seiner vitalen Gährungstheorie zu bringen, nach welcher die Gährung immer als eine Folge des Lebens und des Wachsthums der Hefezellen aufzufassen ist, nach welcher Wachsthum und Gährung stets Hand in Hand gehen müssen, nicht aber zwei gesonderte Vorgänge darstellen.

Anknüpfend an die Beobachtung, dass Hefe bei Luftzutritt lebhaft wachse, bei Luftabschluss alkoholische Gährung errege, versuchte Pasteur[2]), ob nicht auch andere niedere Pflanzen, welche zu ihrem Wachsthume Sauerstoff gebrauchten, alkoholische Gährung erregten, wenn man dieselben in Berührung mit Zuckerlösung vom Sauerstoff abgeschlossen hielte. Das Resultat war ein positives.

So erzeugt der Verwesungspilz des Weines (*Mycoderma vini*),

[1]) Für diese letztere Annahme liegt allerdings, obgleich die Möglichkeit nicht zu bestreiten ist, ein ausreichender experimenteller Anhalt nicht vor.
[2]) Pasteur, Compt. rend. 1872, LXXIV, 212 (Sur la nature et l'origine des ferments).

der als Kahm die weissen Häute auf der Oberfläche alkoholischer Flüssigkeiten bildet, sofort ohne Weiteres alkoholische Gährung, wenn derselbe durch Untertauchen von dem Sauerstoff der Luft abgeschlossen wird. Dasselbe Verhalten wird von Pasteur für den gemeinen Schimmelpilz behauptet, welcher gleichfalls durch Untertauchen zu einem Erreger der alkoholischen Gährung werde. Allerdings ist Reess (s. w. u.) bei Culturen mit dem gemeinen Schimmelpilze zu widersprechenden Resultaten gekommen, hat degegen die Beobachtungen Pasteur's auf Mucor Mucedo und Mucor racemosus ausgedehnt. Aber noch weit mehr: Pflaumen, welche in reifem Zustande vom Baume genommen wurden, bildeten Alkohol, sobald dieselben durch Aufbewahren in einer Kohlensäureatmosphäre von der Luft abgeschlossen gehalten wurden; und ebenso verhielten sich andere Früchte und selbst grüne Blätter, während niemals eine Spur von Alkohol sich aus denselben Objecten bildete, wenn die Luft ungehindert zu denselben zutreten konnte.

Pasteur erklärt hiernach die alkoholische Gährung nicht mehr für eine specifische Function des Hefepilzes, sondern für die Folge der allgemeinen Lebensthätigkeit einer jeden Zelle [1]). Zur Vollziehung ihrer physiologischen Functionen gebrauche eine jede Zelle ein gewisses Maass von Kraft und erzeuge dieselbe, so lange sie sich in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre befinde, durch eine wirkliche Verbrennung von organischen Substanzen unter dem Einflusse und unter Aufnahme von freiem Sauerstoff aus der Umgebung. Wenn nun die Zelle, von freiem Sauerstoff abgeschlossen, die zu ihren Lebensfunctionen nothwendige Kraft nicht mehr von aussen beziehen könne, so erzeuge sie dieselbe durch einen Spaltungsvorgang im Inneren, wie ein solcher die Zersetzung von Zucker in Alkohol und Kohlensäure sei. Dass dabei chemische Spannkräfte wirklich in Freiheit gesetzt werden, ist nicht zu bezweifeln, denn dasselbe kann sowohl an dem Auftreten von Wärme bei der Gährung, wie auch daran, dass der Zucker eine grössere Verbrennungswärme als die aus demselben entstehenden Gährungsproducte besitzt, erkannt werden.

Damit giebt Pasteur bereits zu, dass unter Umständen die Entwickelung des Hefepilzes ohne Alkoholgährung verlaufen könne, aber er hält daran fest, dass trotzdem die Alkoholgährung eine Folge der Organisation der Hefe oder, jetzt allgemeiner ausgedrückt, einer jeden lebenden Zelle, unter abnormen Lebensbedingungen sei.

Wie leicht hieraus ein Uebergang zu den neuesten Ansichten über die Gährung abzuleiten ist, wird weiter unten gezeigt werden. Zu-

[1]) In Deutschland hatte bereits 1871 (Landw. Versuchs-Station XIV, 52) A. Mayer darauf hingewiesen, dass sich die Gährung als ein Vorgang innerer Verbrennung darstellen lasse.

nächst müssen wir an dieser Stelle zahlreicher, experimenteller Erweiterungen unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der Gährungserscheinungen, zum grossen Theil in engem Anschluss an die Arbeiten von Pasteur, gedenken.

Um zunächst mit den Untersuchungen A. Mayer's[1]) zu beginnen, so bilden dieselben in zahlreichen Punkten eine Bestätigung und Ergänzung der Pasteur'schen Arbeiten.

Ein genaues Studium des Mineralstoffbedarfs der Hefepflanze ergab, dass Phosphorsäure und Kaliumsalze unentbehrlich für die Entwickelung waren, und dass niemals eine nennenswerthe Entwickelung des Hefepilzes stattfand, wenn nicht beide Verbindungen gleichzeitig in dem Gährungsmedium vorhanden waren. Phosphorsäure und Kaliumverbindungen scheinen die mineralischen Hauptnahrungsmittel zu sein, denn diese beiden Bestandtheile zusammen genügten, um eine Zeit lang eine Hefeaussaat zu üppiger Vermehrung anzutreiben, zu einer dauernden Fortpflanzung waren jedoch auch noch andere Mineralstoffe erforderlich, so vor Allem Magnesiumsalze und (mit grösster Wahrscheinlichkeit) Schwefel[2]), da bei ausschliesslicher Gabe von phosphorsaurem Kalium, selbstverständlich neben Zucker und stickstoffhaltigen Nahrungsmitteln, die Hefezellen verkümmerten und an gährungserregender Kraft einbüssten.

Sehr fraglich scheint es jedoch, ob die Hefe Calciumsalze zu ihrer Ernährung gebraucht, und als sicher ist es hinzustellen, dass dieselbe der Natrium- und Eisenverbindungen entrathen kann. Der Mineralstoffbedarf beschränkt sich demnach auf die vier Stoffe: Phosphorsäure, Kali, Magnesia und Schwefel.

Sehr complicirt sind die Verhältnisse des Stickstoffbedarfs der Hefe.

Die Eiweissstoffe und die denselben nahestehenden Verbindungen der organischen Natur waren in sehr verschiedenem Verhältniss für die Ernährung der Hefe geeignet; als verhältnissmässig am geeignetsten wurden jedoch die Verbindungen, welche ein hohes Diffusionsvermögen durch Membranen besassen, befunden, so z. B. die Peptone, weniger, aber immerhin noch günstiger als die meisten Eiweissstoffe, wirkten die Syntonine und die Diastase. Andere stickstoffhaltige Verbindungen, welche dem Ammoniak schon ziemlich nahe stehen, wie Asparagin, Allantoin, Harnstoff, Guanin, und in geringerem Grade auch Harnsäure, waren ebenfalls geeignet, den Stick-

[1]) A. Mayer, Untersuchungen über die alkoholische Gährung und den Stoffbedarf der Hefepflanze. Monographie 1869, Heidelberg, C. Winter, Lehrbuch der Gährungschemie 1874, Heidelberg, C. Winter. [2]) Schwefelsaure Salze, als solche, hatten keinen bemerkenswerthen Einfluss auf den Verlauf der Gährung.

stoffbedarf der Hefepflanze zu decken, als weniger geeignet erwiesen sich Kreatin und Kreatinin.

Für Ammoniumsalze, und zwar nicht allein für organische[1]) Ammoniumsalze, wurde von A. Mayer der stricte experimentelle Nachweis geführt, dass durch dieselben die Stickstoffzufuhr bewirkt werden könne, so dass es als feststehend zu betrachten ist, dass der Hefepilz die ihn constituirenden Proteïnstoffe aus dem Zucker und aus einem stickstoffhaltigen unorganischen Stoffe — dem Ammoniak — unter Mitwirkung der obengenannten vier Mineralstoffe zu erzeugen vermag. Von welchem Interesse diese Beobachtung für die Physiologie der Pflanze ist, braucht kaum hervorgehoben zu werden, da man die Bildung von Eiweisssubstanzen bisher für eine ausschliessliche Eigenschaft der chlorophyllführenden Pflanzen unter dem Einfluss der Beleuchtung hielt; man kann aus obiger Beobachtung folgern, dass die Eiweissbildung nicht nothwendig an die grüne Zelle gebunden ist.

Es darf jedoch nicht unterlassen werden, hier anzuführen, dass Hefewachsthum und Gährung zwar bei Ammoniumsalzen, als alleinigem stickstoffhaltigen Nahrungsmittel, eintrat, aber immer mit sehr geringer Intensität, und dass es bisher noch in keinem einzigen Falle gelungen ist, eine Zuckerlösung unter solchen Verhältnissen vollständig zu vergähren[2]).

Von weitgehendem Interesse ist ferner die Beobachtung von A. Mayer, dass die Hefe salpetersaure Salze an Stelle der Ammonsalze zur Bildung von Eiweissstoffen nicht zu verwenden vermöge, dass also die Salpetersäure, das hauptsächliche Nahrungsmittel der höheren Pflanzen, den Hefepilz nicht zu ernähren vermag. Man könnte versucht sein, aus diesem Verhalten der Hefe zu folgern, dass im Allgemeinen die chlorophyllfreie Pflanze zwar aus Ammoniumsalzen und Zucker Eiweissstoffe bilden könne, nicht aber aus den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche nur durch die Reductionsvorgänge, die sich unter dem Einfluss der Beleuchtung in den grünen Organen vollziehen, in dieser Richtung verarbeitet werden könnten[3]).

[1]) Die bezüglichen Versuche waren von Pasteur mit weinsaurem Ammonium ausgeführt und später von Duclaux (Compt. rend. LIX, 450) mit demselben Salze wiederholt, die Eiweisssubstanz der Hefe brauchte daher nicht nothwendig nur aus Zucker und Ammoniumsalzen entstanden zu sein, sondern es konnte der Kohlenstoffgehalt derselben von der Weinsäure herstammen. [2]) Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass Ammoniumsalze bei der Kunsthefenbereitung als Ersatz der eiweissartigen Nahrungsmittel der Hefe noch nicht mit Erfolg verwendet werden. [3]) Eine dieser Verallgemeinerung entgegenstehende Angabe finde ich in Mayer's Gährungschemie, 114, wo angeführt wird, dass Schimmelpilze auf Flüssigkeiten, welche von Stickstoffverbindungen nur salpetersaure Salze enthalten, üppig gedeihen. Es ist mir nun allerdings nicht bekannt, ob bei diesen Versuchen die Bedingungen derart

Endlich war auch der Stickstoffumsatz der Hefepflanze Gegenstand des Studiums von A. Mayer, das gewonnene Resultat spricht dafür, dass die Hefepflanze einen wirklichen Stickstoffumsatz besitzt, und dass sie bei der Gährung ein stickstoffhaltiges (unbekanntes) Excret ausscheidet. Aus diesem Grunde wird die Hefe bei der Gährung nicht allein relativ, sondern auch absolut stickstoffärmer [1]), und es wird durch die Gährung ein Theil der stickstoffhaltigen Substanz in eine Form übergeführt, in der sie neue Generationen von Hefe nicht mehr zu ernähren vermag.

Ueber die Ursächlichkeit der alkoholischen Gährung spricht sich A. Mayer viel bestimmter als Pasteur aus, indem er angiebt: „Es ist wohl kaum ein kühner Schritt, wenn man annimmt, dass der Zucker als Nahrungsmittel von dem Hefepilze aufgenommen — Alkohol und Kohlensäure und die weiteren Gährungsproducte als wahre Excrete von dem Pilze ausgeschieden werden." Also die vitale Gährungstheorie in präciserer Form, wie sie jemals von Pasteur ausgesprochen ist; wir werden weiter unten sehen, dass obiger Satz nach den neueren Untersuchungen eine wesentlich andere Gestalt gewinnen muss [2]).

In die Zeit der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen fällt nun auch die genauere morphologische Untersuchung der Hefe, über welche zunächst berichtet werden soll.

Das Hauptresultat der bezüglichen [3]) Untersuchungen (Reess) war, dass es nicht eine einzige Pilzart ist, welche die Alkoholgährung erregt, sondern dass eine grosse Anzahl botanisch wohl zu unterscheidender Alkoholgährungspilze, welche Reess mit dem Gattungsnamen „Saccharomyces" bezeichnet, existiren.

Der uns häuptsachlich interessirende, die Gährung von Kartoffel- und Getreidemaischen bei der Spiritusfabrikation vollziehende Hefepilz ist identisch mit dem Hefepilz der Biergährung und wird von Reess mit dem Namen „Saccharomyces cerevisiae" belegt, seine

waren, dass die Reduction der salpetersauren Salze durch die Einwirkung organischer Substanzen ausgeschlossen war, aber es dürfte immerhin als auffallend bezeichnet werden, dass die Schimmelpilze, deren Lebensvorgang sich als ein so kräftiger Oxydationsprocess darstellt, ohne äussere Einwirkung gleichzeitig eine so energische Reduction ausüben könnten.

[1]) Pasteur beobachtete bereits eine Abnahme des Stickstoffgehaltes der Hefe durch die Gährung von 9·77 p.C. auf 5·50 p.C.; Mitscherlich von 10 p.C. auf 5 p.C. [2]) Wie auch von A. Mayer vollständig zugegeben wird. Cfr. Ztschr. für Spiritusfabrikation 1875, 9. [3]) Die Untersuchungen sind von de Bary angeregt und hauptsächlich von Reess ausgeführt. Botanische Untersuchungen über die Alkoholgährungspilze, Leipzig 1870. Ein ansprechendes Referat hierüber giebt A. Mayer in seiner Gährungschemie, 73, abgedruckt in Fühlings's neuer landwirthsch. Ztg. 1874, 577.

Fortpflanzung durch Knospung, wie dieselbe von Cagniard de Latour, Schwann, Turpin und Mitscherlich beobachtet ist, darf als so bekannt angesehen werden, dass dieselbe nicht weiter beschrieben zu werden braucht; dagegen ist hier hervorzuheben, dass von Rees ausser der Fortpflanzung durch Knospung eine andere — wohl als geschlechtliche zu bezeichnende — Art der Fortpflanzung beobachtet ist.

Wenn man unter sehr lebhaftem Luftzutritt, d. h. in sehr dünner Schicht, breiige Bierhefe [1]) auf Scheiben von zuckerarmen Medien, wie Mohrrübe oder Kartoffeln, in feuchtwarmer Umgebung cultivirt, so pflanzt sich die Hefe zuerst zwar noch durch Knospung fort, nach einigen Tagen vollzieht sich jedoch ein Generationswechsel; die Hefekügelchen schwellen zunächst stark an, die mit durchsichtiger Flüssigkeit erfüllten „Vacuolen" verschwinden, das Protoplasma nimmt eine schaumartige Beschaffenheit an; nach einigen Tagen zeichnen sich zwei bis vier dichtere Massen in dem Protoplasma ab, umkleiden sich mit einer Membran, welche sich immer mehr verdickt, während die Membran der Mutterzelle allmälig mehr und mehr resorbirt wird. Wenn die Tochterzellen in ein zu ihrer Entwickelung passendes Medium gebracht werden, so pflanzen sie sich nun ihrerseits wieder durch Knospung fort, ebenso wie die ursprüngliche Bierhefe, aus der sie entstanden sind. Man nennt diese Fortpflanzungsart die Vervielfältigung durch „Ascosporen" (Ascus = Schlauch, Mutterzelle; Ascosporen = Schlauchsporen, Tochterzelle), die Pilze, welche eine solche Fortpflanzungsart zeigen, „Ascomyceten".

Unter den normalen Verhältnissen der Gährung in Brauereien und Brennereien findet übrigens die Fortpflanzung durch Ascosporen nicht statt, da sich dieselbe auf zuckerarme Medien bei sehr lebhaftem Luftzutritt zu beschränken scheint, dagegen beobachtete Reess dieselbe an Hefemassen, welche in feuchtem Zustande und mit Luft in Berührung aufbewahrt werden, ebenso wie an Hefe, welche bei Seite geworfen zufällig vor Fäulniss und Schimmelbildung bewahrt geblieben war. Eine directe praktische Seite hat daher die Reess'sche Entdeckung, welche natürlich von dem höchsten theoretischen Interesse ist, für die Praxis der Spiritusfabrikation augenblicklich nicht, dagegen darf es als nicht unmöglich bezeichnet werden, dass die Fortpflanzung durch Ascosporen vielleicht gelegentlich zu benutzen sei, um eine vollkommene Reinzüchtung einer neuen Hefegeneration zu erreichen. Jedenfalls muss jede neue Beobachtung über das Leben und die Fortpflanzung der Hefe im Interesse der Gährungsgewerbe, welche noch so sehr im Argen liegen, hochwillkommen geheissen werden. Sache der Praxis muss es sein, diese Beobachtungen zu verwerthen.

Auch die Frage der Idendität von Oberhefe und Unterhefe ist

[1]) Unterhefe.

von Reess in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen. Man hatte bekanntlich nach dem Vorgange von Cagniard de Latour, Turpin und Mitscherlich angenommen, dass die bei niederer Temperatur, 4 bis 12° C., sich entwickelnde, an dem Boden der Gährgefässe bleibende Unterhefe von der bei höherer Temperatur sich entwickelnden, durch die lebhafte Kohlensäurebildung an die Oberfläche der Gährflüssigkeiten gehobenen Oberhefe morphologisch verschieden sei, und es ist allerdings nicht zu bestreiten, dass sprossende Oberhefe und Unterhefe ein sehr verschiedenes Bild abgeben. Die Oberhefe bildet längere Zeit aneinanderhaftende „Sprossverbände", während die Kügelchen der Unterhefe weit weniger zahlreich solche Sprossverbände erzeugen.

Von Pasteur war dagegen die einfache Identität von Oberhefe und Unterhefe behauptet, und die Verschiedenheit der Entwickelung lediglich der bei höherer Temperatur kräftiger stattfindenden Ernährung zugeschrieben und behauptet, es lasse sich Oberhefe leicht in Unterhefe und umgekehrt verwandeln nur dadurch, dass man sie in die entsprechenden Temperatur- und Ernährungsverhältnisse bringe.

So einfach scheint indessen nach den Untersuchungen von Reess die Sache doch nicht zu liegen. Allerdings passten sich Oberhefe und Unterhefe bei den bezüglichen Untersuchungen den betreffenden Verhältnissen in einem gewissen Maasse schnell an, indem bei höherer Temperatur in obergährigen Flüssigkeiten die Unterhefe bald zu einer lebhaften Sprossung neigte, aber es gelang doch nicht, während der Dauer der Reess'schen Versuche die Unterschiede ganz zu verwischen. Reess glaubt daher, dass in der That Oberhefe und Unterhefe dieselbe Abstammung haben, aber dass sie sich durch zahlreiche Generationen hindurch den betreffenden Verhältnissen so angepasst haben, dass die jetzt existirenden Unterschiede nicht durch kurze Cultur verschwinden können.

Für die Gährungstechnik ist es ferner von höchstem Interesse, dass Reess bei seinen Untersuchungen über die Hefepilze stets noch fremde niedere Organismen vorfand, welche zweifellos zu ihrer Ernährung Zucker verbrauchen, denselben aber in einer anderen Richtung zersetzen. Dahin gehört das Milchsäureferment, welches allerdings bei der Kunsthefebereitung künstlich erzeugt wird, um ein Medium von dem wünschenswerthen Säuregrade herzustellen, ausserdem aber sicherlich noch zahlreiche andere Fermente, über deren Natur man noch vollkommen im Unklaren ist, welche dahin wirken, dass ein sehr wesentlicher Theil des Zuckers sich der Spaltung in Alkohol und Kohlensäure entzieht. Der Verfasser dieses Berichtes hält sich wenigstens für berechtigt, eine solche Annahme zu machen, da unter den Verhältnissen der Praxis die „Reinlichkeit der Gährung", d. h. die relative Menge des wirklich in Alkohol und Kohlensäure verwandelten Zuckers meistens eine

sehr wenig befriedigende ist, denn durchschnittlich entziehen sich im Maischen circa 25 bis 30 p. C. des Zuckers der alkoholischen Gährung und werden durch „Nebengährungen" zerstört. Es mag hier bemerkt werden, dass dieses Verhältniss in dem Abschnitte über die Praxis der Gährung eine ausführlichere Würdigung finden wird.

Aus den Reess'schen Untersuchungen mag endlich hier noch angeführt werden, dass ausser dem Saccharomyces cerevisiae, dem Hefepilz der Bier- und Branntweinmaischen, bei den spontan auftretenden Gährungen der verschiedenen Mostarten eine ganze Reihe anderer Hefepilze auftritt, welche von Reess in der genannten Arbeit wohl charakterisirt sind, und welche nicht in einander übergehen; es mag genügen, hier nur die Namen derselben zu nennen: Saccharomyces ellipsoideus, Saccharomyces apiculatus (Carpozyma Engel), Saccharomyces Pastorianus, Saccharomyces Reessii, Saccharomyces exiguus. Auch für diese Hefepilze, mit Ausnahme des Sacharomyces apiculatus, welcher aus diesem Grunde von anderer Seite zu einer ganz anderen Gattung gerechnet wird, konnte Reess die Fructification durch Ascosporen nachweisen.

Auch auf einem anderen Gebiete brachte die Untersuchung von Reess interessante Thatsachen zu Tage.

Bei Besprechung der neuesten Untersuchungen von Pasteur ist, dem historischen Verlauf dieses Berichtes vorgreifend, bereits erwähnt, dass auch andere niedere Organismen, welche nicht der Gattung Saccharomyces angehören, unter besonderen Umständen (bei Luftabschluss) alkoholische Gährung erregen können. Diese Thatsache war bereits 1857 von Bail beobachtet und von Hoffmann bestätigt, aber in einer falschen Richtung gedeutet. Bail beobachtete nämlich, dass die Sporen eines bei Sauerstoffzutritt Mycelfäden treibenden Schimmelpilzes, Mucor Mucedo, in gährungsfähiger Flüssigkeit untergetaucht, nach Art der Bierhefe sich durch Sprossung vermehren und alkoholische Gährung erregen; Bail unterschied nun Anfangs ganz richtig zwischen Mucorhefe und Bierhefe, nahm aber später an, offenbar, weil sich bei seinen Culturen Bierhefe neben der Mucorhefe angesiedelt und diese schliesslich verdrängt hatte, dass Mucorhefe in Bierhefe übergehe, und dass die Bierhefe eine besondere Entwickelungsform von Mucor Mucedo sei, dass also unter besonderen Umständen eine Pilzform in eine andere, welche man bisher mit derselben nicht für im Entferntesten verwandt hielt, übergehen könne.

Weit über die Bail'sche Behauptung hinausgehend hat später ein solches Uebergehen von einer Pilzform in eine andere in zahlreichen Publicationen Hallier behauptet, ohne jedoch für die meisten seiner Behauptungen bei den Mykologen von Fach Glauben zu finden; viele seiner Beobachtungen sind später von de Bary und Reess direct als unrichtig widerlegt.

Reess gebührt hier das Verdienst, diese Beobachtungen auf ihr gebührendes Maass zurückgeführt und die Thatsachen richtig interpretirt zu haben. Allerdings constatirte Reess, dass Sporen und selbst Mycelstücke von Mucor Mucedo und auch von Mucor racemosus in Zuckerlösung untergetaucht alkoholische Gährung erregen, aber eine ganz andere Entwickelung nehmen und zu tonnenförmigen oder kugeligen Gliedern werden, welche als Kugelhefe weiter sprossen. Diese Kugelhefe steht aber durchaus in keinem entwickelungsgeschichtlichen Zusammenhange mit Saccharomyces cerevisiae und wurde niemals zu wirklicher Bierhefe. Wie dem aber auch sei, mögen die wirklichen Hefepilze, welche sich durch Sprossung fortpflanzen, von Pilzen, welche unter anderen Verhältnissen Mycelien treiben, abstammen oder nicht, bedeutungsvoll ist jedenfalls die Thatsache, dass unter gewissen Umständen höher entwickelte Pilzformen Gährung erregen können. Man kann daher die Erregung der alkoholischen Gährung nicht mehr als eine specifische Lebensfunction des Hefepilzes bezeichnen, sondern muss dieselbe als eine Function, welche unter Umständen auch von anderen Pflanzenarten ausgeübt werden kann, ansehen. A. Mayer weist daher in seiner Gährungschemie, S. 92, mit vollem Recht darauf hin, dass man nach diesen Resultaten in Zukunft zwischen den Ausdrücken Hefe (Gährungserreger im Allgemeinen) und Hefepilz (Saccharomyces) einen bestimmten Unterschied ziehen müsse.

Jedenfalls ist aber daran festzuhalten, dass die verschiedenen Arten wirklicher Hefepilze (Saccharomyces) die zur Einleitung der alkoholischen Gährung bei Weitem geeignetsten Pflanzenarten sind, wie man aus einer Untersuchung von Fitz[1]) ersehen kann.

Mucorhefe vermochte nämlich in Zuckerlösungen bei Gegenwart der nothwendigen Nährstoffe schnell und lebhaft Gährung zu erregen, aber die Gährung wurde träge, sobald in Folge der Gährung die Flüssigkeit $3^1/_2$ bis 4 Gewichtsprocent Alkohol enthielt; die Mucorhefe wurde sogar schliesslich durch einen solchen Alkoholgehalt der Flüssigkeit getödtet. Dass in dieser Beziehung Saccharomyces cerevisiae widerstandsfähiger ist, weiss jeder Praktiker, denn die Gährungen von Maischen vollziehen sich mit grosser Lebhaftigkeit, auch wenn unter Umständen bis 10 p. C. Alkohol in denselben gebildet sind. Den trägeren Verlauf der Gährung durch Mucorhefe kann man nach Fitz auch daran erkennen, dass die Mucorgährung bei Temperaturen unter 15° C. sehr träge und am günstigsten bei Temperaturen von 25

[1]) Ber. chem. Ges. VI, 1873, 48.

bis 28° C. (übrigens auch die für Saccharomycesgährung günstigste Temperatur) verlief.

Die Nebenproducte der Mucorgährung scheinen denjenigen der Saccharomycesgährung gleich zu sein, wenigstens konnte Fitz unter den Gährungsproducten Bernsteinsäure nachweisen, während er allerdings den Nachweis von Glycerin schuldig geblieben ist. Dass von Fitz bei den Mucorgährungen ein anderes Verhältniss von Kohlensäure zum Alkohol, als bei den Saccharomycesgährungen gefunden wurde (Mucor 123·1 : 100; Saccharomyces 96·3 : 100), dürfte wohl aus mangelndem Luftabschluss und aus der dem Mucor Mucedo innewohnenden Fähigkeit, organische Substanzen unter Sauerstoffaufnahme zu verbrennen, erklärlich sein; jedenfalls bedürfte dieses Resultat einer weiteren Bestätigung.

Soweit die Resultate der Forschungen auf morphologischem Gebiete. Wir müssen nun den Blick zurückwenden, um zu erfahren, wie sich Liebig, der Verfechter der mechanischen Gährungstheorie, gegen die Fülle von Thatsachen und Argumenten, welche von seinen Gegnern gegen diese Theorie in ihrer bisherigen Form ins Feld geführt wurden, vertheidigte.

Dass die mechanische Gährungstheorie in ihrer alten Form nicht mehr gehalten werden konnte, und dass sie einer Reform bedurfte, lag auf der Hand, denn die pflanzliche Natur der Hefe und ihre Organisation konnte nun nicht mehr wohl geleugnet werden, und diese Reform ist Liebig nicht schuldig geblieben [1]). Die Art, in welcher er dieselbe durchzuführen verstand, und in welcher er sie den neu gefundenen Thatsachen anpasste, verdient im höchsten Grade geistvoll genannt zu werden. Dass man der neuen Liebig'schen Theorie so wenig gerecht geworden ist, und dass man dieselbe von manchen Seiten sogar geringschätzend behandelte, lag wohl an dem Eindrucke, unter welchem man durch die Fülle der Pasteur'schen Thatsachen stand. Eine wie grosse Berechtigung die Liebig'sche Anschauungsweise hatte, lehren die Untersuchungen der neuesten Zeit (Brefeld u. A.) und der Streit, welcher auf der Basis der Liebig'schen Anschauung in der allerjüngsten Zeit mit grösster Heftigkeit von Neuem entbrannt ist.

Um Liebig's neueste Ansicht zu verstehen, müssen wir uns in das Gedächtniss zurückrufen, dass Pasteur auch nach den Resultaten seiner späteren Forschungen daran festhielt, dass die Gährung immer eine Folge der Organisation des Hefepilzes (oder allgemeiner der lebenden Zelle) sei, wenn derselbe vom Sauerstoff abgeschlossen werde: der

[1]) Liebig, „Ueber Gährung und Quelle der Muskelkraft." Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wissensch. 1869. II, 323 bis 368; 373 bis 483. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 1 (1870). Auch als Separatabdruck erschienen.

Lebensvorgang vollziehe sich alsdann auf Kosten der Spaltung sauerstoffreicher Verbindungen (Zucker), aber dieses geschehe auch in diesem Falle nur zur Organisation und Vermehrnng der Hefepilze, so dass Gährung und Organisation stets Hand in Hand gingen und nicht zwei zu trennende Vorgänge seien.

Gerade den letzten Satz greift Liebig in seiner obengenannten Schrift heftig an und behauptet in diametralem Gegensatze, dass Gährung und Organisation in gar keiner directen Verbindung ständen und zwei ganz verschiedene Vorgänge seien.

Die Gründe dieser abweichenden Anschauung können wir nicht besser als mit Liebig's eigenen Worten geben.[1]).

Die Hefe besteht aus Pflanzenzellen, die sich in einer Flüssigkeit entwickeln und vermehren, welche Zucker und ein Albuminat oder einen von einem Albuminat abstammenden Körper enthält; die Hauptmasse des Zelleninhaltes besteht aus einer Verbindung von einem stickstoff- und schwefelhaltigen Körper mit einem Kohlehydrat oder Zucker. In der Hefe tritt von dem Momente an, wo sie sich fertig gebildet hat und in reinem Wasser sich selbst überlassen wird, eine moleculare Bewegung ein, die sich in der Umsetzung der Bestandtheile des Zellinhaltes äussert. Das in demselben enthaltene Kohlehydrat (oder Zucker) zerfällt in Kohlensäure und Alkohol und ein kleiner Theil seiner schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile wird löslich und behält die in ihm eingetretene moleculare Bewegung in der Flüssigkeit bei; in Folge dessen hat dieser Stoff das Vermögen Rohrzucker in Traubenzucker überzuführen. An diesem Vorgange nimmt kein Körper von aussen, ausser Wasser, Antheil.

Wenn einer Mischung von Hefe und Wasser Rohrzucker zugesetzt wird, so tritt zunächst dessen Umwandlung in Traubenzucker ein, und die durch die Zellwände der Hefe eindringenden Zuckertheilchen verhalten sich in der Zelle selbst wie der Zucker oder das Kohlehydrat, welche ein Bestandtheil des Zellinhaltes sind; sie zerfallen in Folge der auf sie einwirkenden Thätigkeit in Alkohol und Kohlensäure (oder Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure); es tritt, wie man alsdann sagt, die Gährung des Zuckers ein.

Es ist bis jetzt kein wohlerwiesener Fall bekannt, in welchem sich Hefe ohne Zucker gebildet hat, oder in welchem Zucker in Alkohol zerfallen ist, ohne Gegenwart und Mitwirkung von Hefezellen[2]).

Die Bedeutung des pflanzlichen Organismus für die Erscheinung der Gährung scheint hiernach klar zu sein, insofern nur durch dessen

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 30 bis 32. [2]) Obiges wurde von Liebig bereits 1869 vor dem Bekanntsein der Erregung alkoholischer Gährung auch durch andere Organismen geschrieben.

Vermittelung ein Albuminat und Zucker in der Flüssigkeit, worin sich der Hefepilz entwickelt, zu der eigenthümlichen Verbindung, oder, wenn man will, in der losen Form vorübergehend zusammentreten können, in welcher allein sie als Bestandtheile des Pilzes eine Wirkung auf den Zucker äussern; wenn der Pilz nicht mehr wächst, so löst sich das Band, welches die Bestandtheile des Zellinhaltes zusammenhält, und es ist die in demselben eingetretene Bewegung, wodurch die Hefezellen eine Verschiebung oder Spaltung der Elemente des Zuckers und anderer organischen Molecule bewirken.

Wir kennen eine grosse Anzahl von organischen Verbindungen, welche eine ganz ähnliche Verschiebung oder Spaltung in ihren Moleculen erleiden, wie der Zucker in Berührung mit Hefe, „ohne Mitwirkung einer vitalen Thätigkeit."

Soweit Liebig's eigene Worte, so klar und präcise, dass sie keiner weiteren Umschreibung bedürfen. Die Hefe als Pflanze dient in ihrer Organisation nur dazu, den Stoff zu erzeugen, welcher unabhängig von der Lebensthätigkeit der Hefe und erst, wenn die Functionen derselben aufhören, als ein Ferment durch Eingehen einer vorübergehenden losen Verbindung mit dem Zucker die Gährung erzeugt.

Wachsthum und Organisation der Hefe einerseits und Erregung von Gährung andererseits sind zwei Processe, welche streng von einander gehalten werden müssen, der letztere Vorgang beginnt erst mit dem Aufhören des ersteren.

Wie schon oben erwähnt, hat Liebig's neuere Gährungstheorie in der vorstehenden Form zunächst nicht die Würdigung gefunden, welche sie wohl verdient, weil man noch zu sehr unter dem Eindrucke der so zahlreichen neuen Entdeckungen, mit welchen Pasteur die Gährungschemie bereichert hatte, stand, und man in Folge dessen die Erklärung, welche derselbe für die Gährungserscheinungen gab, einfach acceptirte.

Erst in allerneuester Zeit kommt man auf Liebig's Theorie — Gährung und Organisation der Hefe sind durchaus zu trennen — zurück, veranlasst durch eine Untersuchung von Brefeld[1]), der von botanischer Seite der Gährungsfrage näher getreten ist. Mit dem Referat über die Arbeit von Brefeld sind wir bereits dem Schlusse dieses Berichtes nahe gekommen; an die Untersuchungen Brefeld's reihen sich ausserdem nur noch eine Anzahl Mittheilungen von anderer Seite, welche zum Theil das Resultat der Brefeld'schen Arbeit heftig bekämpfen.

[1]) Brefeld, Untersuchungen über die Alkoholgährung. Mittheil. d. physik. med. Gesellsch. zu Würzburg. Landwirthsch. Jahrb. 1874, 65.

Brefeld benutzte bei seiner Untersuchung, über welche wir des grossen Interesses wegen, welches dieselbe erregt hat, etwas ausführlicher referiren, eine neue Methode der Beobachtung, indem er Hefe in besonders construirte Glaskammern, welche störende äussere Einflüsse, Einwandern fremder Pilzsporen etc., vollkommen ausschlossen, aussäete und die Entwickelung derselben an einzelnen Individuen unter verschiedenen Verhältnissen verfolgte. Die Glaskammern waren von solcher Feinheit, dass man durch die Wandungen derselben hindurch bei starker Vergrösserung die Veränderungen der einzelnen Hefekügelchen verfolgen konnte.

Der erste Theil der Brefeld'schen Arbeit dreht sich um die Frage: Kann die Hefe ohne freien Sauerstoff wachsen, wie dasselbe von Pasteur behauptet wird, oder gebraucht sie, wie alle anderen organisirten Wesen, hierzu Sauerstoff?

Die erste Versuchsreihe, welche in dem oben beschriebenen Apparate ausgeführt wurde, ergab das Resultat, dass Hefe in Nährlösung, umgeben von einer Kohlensäureatmosphäre, also abgeschlossen vom Sauerstoff der Luft, wuchs und sich vermehrte. Zwar war das Wachsthum gegenüber denjenigen Versuchen, welche bei ungehindertem Luftzutritt ausgeführt wurden, ein sehr verlangsamtes, aber es war immerhin ein Wachsthum bei Sauerstoffabschluss eingetreten, wie dasselbe nach Pasteur eintreten sollte. Als Brefeld jedoch die Kohlensäure, welche in diesem Falle zur Verdrängung des Sauerstoffs gedient hatte, untersuchte, ergab sich, dass dieselbe $^1/_{700}$ Vol. durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas enthielt, von welchem Brefeld annimmt, dass es aus atmosphärischer Luft bestanden und somit $^1/_{3500}$ Vol. Sauerstoff enthalten habe; auch als die Kohlensäure zuvor durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure geleitet war, enthielt sie immer noch $^1/_{1000}$ Vol. durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas, angeblich[1]) mit einem Sauerstoffgehalt von $^1/_{5000}$ Vol. der Kohlensäure, die Hefe war also nicht vollkommen vom Sauerstoffe abgeschlossen gewesen und ihr Wachsthum konnte daher den geringen Mengen Sauerstoff, welche die Kohlensäure enthalten haben sollte, zuzuschreiben sein.

Da die gewöhnlichen chemischen Hilfsmittel nicht genügt hatten, um eine vollkommen sauerstofffreie Kohlensäure herzustellen, so liess Brefeld nun die Reinigung der Kohlensäure durch das Versuchsobject selbst eintreten, indem er in der Glaskammer einige Hefezellen in möglichst reiner Kohlensäureatmosphäre einschmolz; da wachsende Hefe eine ausserordentlich lebhafte Anziehung für Sauerstoff besitzt, so musste die Hefe wachsen, wenn sie zu diesem Wachsthum des Sauer-

[1]) Von Moritz Traube wird mit Recht (s. w. u.) darauf hingewiesen, dass Brefeld nicht nachgewiesen habe, dass in obigem Gasvolumen wirklich Sauerstoff enthalten gewesen sei. Ber. chem. Gesellsch. VII, 1756.

stoffs nicht entrathen konnte, bis sämmtlicher Sauerstoff in der Kammer aufgezehrt war, alsdann musste sie aber ihr Wachsthum einstellen. Genau übereinstimmend mit dieser Annahme wuchsen die Hefezellen (bei einer Temperatur von 13 bis 14° C., bei höherer Temperatur vollzieht sich der Vorgang schneller) 2 Tage, dann stand das Wachsthum still, nach 5 bis 6 Tagen welkten sie sichtbar ab und waren nach 14 Tagen todt. Dass eine kräftige Gährung eingetreten war, konnte daran erkannt werden, dass beim Oeffnen der Kammern ein lebhafter Strom von Kohlensäure entwich und dass stets ein starker activer Gasdruck in der Kammer vorhanden war[1]).

Brefeld folgert aus diesen Versuchen, welche er in den verschiedensten Richtungeu variirte, dass es der Mangel an Sauerstoff gewesen sei, welcher das Wachsthum der Hefe gehindert habe, und dass Pasteur's Annahme, dass die Hefe, im Gegensatz zu allen lebenden Organismen, von dem gebundenen Sauerstoff des Zuckers, welchen letzten sie zu diesem Zwecke spalte, leben und wachsen könne, vollkommen irrig sei.

Nebensächlich mag hier anschliessend noch bemerkt werden, dass Brefeld Pilze der verschiedensten Gruppen auf ihr Vermögen, den Sauerstoff aus so grosser Verdünnung, wie es die Hefe nach Brefeld's Annahmen vermag, aufzunehmen und mit demselben zu wachsen, prüfte, und dass sich nur ein einziger Schimmelpilz, der als Gährungserreger oben bereits erwähnte Mucor racemosus, mit der Hefe in der Energie der Sauerstoffanziehung vergleichen liess.

Der zweite Theil der Brefeld'schen Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage: Ist es die nicht wachsende Hefe, welche Gährung erregt, oder wird auch beim Wachsthum der Hefe Gährung erregt?

Um diese Frage zu entscheiden, wurde eine möglichst sauerstofffreie (10 p.C.) Zuckerlösung in einem 3 l fassenden Kolben unter möglichstem Abschluss der Luft mit 18 g Hefe versetzt. Die Hefe mit ihrem grossen Sauerstoffanziehungsvermögen musste sehr bald das Gährungsmedium sauerstofffrei machen, damit aufhören zu wachsen, und es konnte sodann entschieden werden, ob sie in diesem Zustande Gährung erregen könne oder nicht. Das Resultat war das Eintreten einer lebhaften Gährung, welche circa 3 Wochen dauerte, ohne dass die Hefe wuchs und sich vermehrte. Nach Beendigung der Gährung lebte die Hefe, trotz der enormen Arbeitsleistung, zum grössten Theil, aber sie war in ihrer Lebenskraft bereits bedeutend abgeschwächt, in neuer Zuckerlösung konnte sie jedoch wiederum Gährung erregen und so fort bis

[1]) Dass solche Verhältnisse für die Entwickelung der Hefe als nicht normal bezeichnet werden können, wenn man die Beweiskraft der Brefeld'schen Versuche abschwächen will, wird w. u. gezeigt.

zum fünften Aufguss, wo kaum noch Gährung eintrat, aber die Hefekügelchen auch fast sämmtlich abgestorben waren.

Brefeld schliesst aus diesen Versuchen, welche er mehrfach wiederholt hat, dass die Hefe Gährung erregen kann, auch wenn sie nicht wächst, aber dass es die lebende Hefezelle ist, welche Gährung erregt, und dass die Lebensenergie mit der Länge der Gährung nachlässt und die fortgährende Hefe schliesslich abstirbt. Die Gährung wäre demnach ein pathologischer Vorgang, der Ausdruck eines abnormalen unvollkommenen Lebensprocesses, welcher aber aufhört mit dem Tode der Hefe. Der dritte Theil der Brefeld'schen Untersuchung musste endlich die Frage zu entscheiden suchen:

Kann Hefe wachsen ohne dabei Gährung zu erregen?

Nach zahlreichen misslungenen Versuchen, in Lösungen von reinen Nährstoffen Wachsthum der Hefe ohne jede Gährung zu erzeugen, ahmte Brefeld die Verhältnisse der Praxis, ausgehend von der Beobachtung, dass in Most und Bierwürze das Wachsthum der Hefe eine geraume Zeit dauert, bevor Gährung eintritt, nach, indem er als Nährlösung der Hefe klar filtrirte Bierwürze anwandte und in derselben die Aussaat einer minimalen Hefemenge vollzog; im warmen Zimmer trat nun eine ausserordentlich lebhafte Sprossung und Vermehrung der Hefe ein; Abends wurde das Gefäss mit der Bierwürze in eine Temperatur von nahezu 0° gebracht, bei welcher Temperatur eine Gährung nicht mehr eintritt, um die neugebildete Hefe zum Absetzen zu bringen — dasselbe war bis zum folgenden Morgen fast vollkommen geschehen; die über dem Hefeabsatz stehende Flüssigkeit wurde sodann in einen neuen Kolben mittelst eines Hebers abgezogen, wiederum in den warmen Raum zurückgebracht; es trat hier, da eine geringe Menge von Hefe durch den Heber in das neue Gefäss mit übergegangen war, von Neuem lebhafte Sprossung ein, darauf wurde wieder abgekühlt und so häufig fort. Auf diese Weise gelang es leicht, eine grosse Menge von Hefe zu gewinnen, ohne dass Gährung sichtbar wurde; die am Schlusse der Versuche abdestillirte Würze enthielt auch nicht eine Spur von Alkohol.

Hiernach kann kein Zweifel mehr existiren, dass die Hefe wächst und sich vermehrt ohne Gährung zu erregen, und dass Pasteur's gegentheilige Behauptung eine vollkommen irrige ist.

Ein Widerspruch liegt jedoch offenbar in den im Vorstehenden ausgesprochenen Sätzen: „Wenn nur diejenige Hefe Gährung erregt, welche nicht wächst, und wenn andererseits die Hefe wächst, ohne Gährung zu erregen, wie kommt es, dass so häufig in den Verhältnissen der Praxis in Gefässen, welche mit grosser Oberfläche dem Luftzutritt ausgesetzt sind, die Hefe sich um das 12- bis 20fache vermehrt und doch gleichzeitig stürmische Gährung erregt?“

Brefeld fühlt diese Lücke in seiner Arbeit sehr wohl heraus und widmet derselben ausführliche Erörterungen, welche ungefähr darauf hinauskommen, dass allerdings, so lange disponibler Sauerstoff in der ganzen Flüssigkeit vorhanden sei, der grösste Theil der Vermehrung der Hefe eintreten müsse, dass aber eine weitere langsamere Vermehrung neben gleichzeitiger Gährung durchaus nicht ausgeschlossen werden könne, da die Hefe an den Stellen der Flüssigkeit, wo der Sauerstoff aufgezehrt sei, aufhöre zu wachsen und dafür Gährung errege, an der Oberfläche der Flüssigkeit jedoch, wo die Luft ungehindert zutreten könne, nach Maassgabe der Sauerstoffzufuhr fortfahre zu wachsen. Anfangs finde nur Wachsthum statt, mit dem Ausgehen des Sauerstoffs trete Gährung ein, und Wachsthum finde nur mehr an der Oberfläche in unbedeutendem Grade statt, wo eben neuer Sauerstoff hingelange. Brefeld weist es sogar nicht vollständig von der Hand, dass in derselben Zelle beide Vorgänge möglicherweise zu Zeiten neben einander verlaufen könnten.

In einer neueren Arbeit [1]) hat Brefeld seine Beobachtungen über die Alkoholgährung erweitert, indem er specieller die durch Mucorarten erregte Gährung studirte; aus der Arbeit mag nur hervorgehoben werden, dass die vergährende Kraft sich bei *Mucor racemosus* am grössten erwies und dass dieselbe von da ab nach den höchsten, verzweigten Formen zu stetig abnahm, aber auch schon beim *Mucor racemosus* war dieselbe erheblich geringer als bei der gewöhnlichen Hefe (cfr. hierzu die Untersuchung von Fitz S. 225). Ob es ein glücklicher Gedanke genannt zu werden verdient, wenn Brefeld in derselben Arbeit die Gährung als eine Anpassungserscheinung bezeichnet, welche von den Pilzen, die zu ihrem Wachsthum auf den Sauerstoff der Luft angewiesen sind, ausgeübt werde, um aus der Flüssigkeit, in welcher sie aus Mangel an Sauerstoff nicht wachsen können, durch den Auftrieb der sich entwickelnden Kohlensäure an die Oberfläche gehoben zu werden, muss dahingestellt bleiben, wenngleich eine solche Erklärung als äusserste Consequenz der Theorie der Anpassungserscheinungen selbstverständlich nicht vollkommen von der Hand zu weisen ist, jedenfalls ist für die näherliegende Ursache der Gährung durch obige Erklärung auch nicht das Geringste gewonnen.

Jedoch sei dem, wie ihm wolle, bestätigen sich die Resultate der Brefeld'schen Untersuchungen, so liegt in denselben ein einfaches Zurückgehen auf die Anschauung, welche J. von Liebig in seiner Untersuchung „Ueber Gährung und Quelle der Muskelkraft" ausgesprochen hat: „Wachsthum des Hefepilzes und Erregung von Gährung sind zwei Vorgänge, welche streng von einander zu halten

[1]) Verhandlungen der Würzb. medicin. physikal. Gesellsch. N. F. VIII, 1874.

sind" — so lautet das Hauptresultat, welches man aus Liebig's wie Brefeld's Untersuchungen zu folgern hat.

Schreiber dieser Zeilen erachtet es für seine Ehrenpflicht, hierauf nachdrücklichst hinzuweisen, da von vielen Seiten Liebig die gebührende Anerkennung auf diesem Gebiet versagt wird, und in den Brefeld'schen Arbeiten selbst die Uebereinstimmung mit Liebig in dem oben angeführten wichtigsten Punkt nicht genügend betont wird; es will ihm fast wie ein hartnäckiges Verschliessen der besseren Einsicht erscheinen, wenn man von manchen Seiten nicht zugeben will, dass Liebig auf dem Gebiet der Gährungserscheinungen klarer gesehen hat wie die grosse Mehrzahl derjenigen, welche sich mit Erforschung der Gährungserscheinungen beschäftigt haben.

Dass die Untersuchungen Brefeld's Veranlassung zum Auftreten zahlreicher Widersprüche geworden sind und dass letztere zum Theil auch nicht ohne Berechtigung sind, ist in dem Referat über die Brefeld'schen Arbeiten bereits mehrfach angedeutet.

Die gewichtigsten Einwürfe [1]) rühren von A. Mayer und Moritz Traube her.

A. Mayer [2]), welcher übrigens das wesentlichste Resultat der Brefeld'schen Arbeit, Trennung des Wachsthums des Hefepilzes von der Gährungserregung, obwohl es im Widerspruche mit dem Resultate seiner eigenen früheren Untersuchungen steht, freimüthigst acceptirt, wendet sich gegen den von Brefeld aufgestellten Satz, dass Wachsthum und Gährungserregung beim Hefepilz zwei leicht von einander zu trennende Erscheinungen seien und dass Gährung erst dann vom Hefepilz erregt würde, wenn es demselben an Sauerstoff gebräche; derselbe veröffentlicht das Resultat von Versuchen, bei denen, trotzdem ein starker Strom von Sauerstoff oder Luft continuirlich durch die Gährungsflüssigkeit geleitet wurde, dennoch neben einer kräftigen Sprossung der Hefe reichliche Mengen von Alkohol gebildet wurden. Es ist hiernach die Vermuthung nicht ausgeschlossen, dass durch Hefe unter Umständen Gährung erregt werden kann, auch wenn in dem Gährungsmedium Sauerstoff vorhanden ist, und es wäre zwischen den von Brefeld präcisirten Endstadien — Wachsthum und Gährung — ein breites Mittelstadium einzuschalten, in welchem die Hefe wachsen wie auch Alkohol erzeugen könne.

Weitere Versuche von A. Mayer zeigten ferner, dass sich, auch wenn man der Hefe in möglichst grosser Oberfläche, z. B. in einer dünnen Schicht auf Filtrirpapier, Sauerstoff darbietet, die Stoffwechsel-

[1]) Von sonstiger hierhergehöriger Literatur mag nur citirt werden: Moritz, Ber. chem. Ges. VII, 156, 434; Mohr, ibid. 1421; Schumann, ibid. VIII, 44; Struve, ibid. VII, 1327. [2]) Mayer, Ber. chem. Ges. VII, 379.

erscheinungen dennoch nicht in Uebereinstimmung mit denjenigen anderer Pflanzen vollziehen. Denn während bei reichlicher Gegenwart von Sauerstoff von den bisher auf ihren Gaswechsel untersuchten Pflanzen für 1 Vol. aufgenommenen Sauerstoffs 1 Vol. Kohlensäure ausgeathmet wurde, betrug das Volumen der ausgeathmeten Kohlensäure beim Hefepilz wenigstens das Siebenfache vom aufgenommenen Sauerstoff, d. h. es war trotz des Sauerstoffzutritts Gährung eingetreten.

Mit Recht darf man nach den vorstehenden Resultaten von Brefeld den exacteren Nachweis, als derselbe bisher geführt ist, verlangen, dass Gährung durch den Hefepilz nur erregt wird, wenn es an Sauerstoff fehlt und Wachsthum der Hefe jede Gährung ausschliesst.

Moritz Traube's Untersuchungen enthalten gleichfalls einige Argumente gegen Brefeld's Theorie neben einigen anderen so interessanten Beobachtungen auf dem Gebiet der Gährungschemie, welche übrigens nicht sämmtlich in directem Widerspruch gegen Brefeld stehen, dass über dieselben etwas ausführlicher referirt werden muss.

Traube zieht zunächst einen Unterschied zwischen Hefe und Hefekeimen[1]) und giebt nach Versuchen, welche er selbst ausgeführt hat, welche allerdings nur eine Bestätigung des bekannten Gay-Lussac'schen Versuches darstellen, zu, dass zur Entwickelung von Hefekeimen, d. h. zur Entwickelung der Hefe durch spontane Gährung, Zutritt von Sauerstoff nothwendig sei; Traube schliesst dieses daraus, dass in dem Saft von Trauben und Apfelsinen, welcher bei völligem Sauerstoffabschluss ausgepresst war, ohne dass jedoch Sorge getragen wurde, die Hefekeime *(sit venia verbo)*, welche bei ungehindertem Luftzutritt stets spontane Gährung erregten, auszuschliessen, niemals Gährung eintrat.

Dagegen behauptet Traube, dass zur Vermehrung von bereits entwickelter Hefe Sauerstoff nicht unbedingt nothwendig sei. Es vermehrte sich z. B. Hefe, welche in Nährflüssigkeit (Zucker und Hefeabsud) bei angeblich vollkommenem Luftabschluss (durch Versenken unter Oel) ausgesäet wurde, um das 64fache und brachte 39·2 p. C. des ihr dargebotenen Zuckers zur Vergährung.

Allerdings war die Vermehrung der Hefe ungleich grösser; das 80fache der Aussaat, als auf dem Wege der Diffusion geringe Mengen von Luft der Gährmischung zugeführt wurden, und sie betrug das 184fache der Aussaat, als die Luft nicht abgeschlossen wurde (neben einer Vergährung von 47·2 resp. 93·3 p. C. des Zuckers), so dass die Nützlichkeit des Sauerstoffs für das Wachsthum der Hefe von Traube nicht bestritten wird[2]).

[1]) Brefeld in einer Erwiderung (Ber. chem. Ges. VII, 1067) bestreitet, dass ein Unterschied zwischen Hefe und Hefekeimen existire; Traube, ibid. 1757 hält diese Behauptung aufrecht. [2]) Von Gegnern der Traube'schen

Auch als Indigoschwefelsäure und Soda, eine Mischung, welche sich bekanntlich, mit Invertzucker erwärmt, entfärbt und durch die geringsten Spuren freien Sauerstoffs wieder blau färbt, der Nährmischung zugesetzt und hierdurch die vollkommene Abwesenheit von Sauerstoff während des ganzen Verlaufs der Gährung dargethan wurde, fand eine Vermehrung der Hefeaussaat und eine (allerdings nicht sehr bedeutende) Gährung statt. Als dagegen eine Hefeaussaat in einer Zuckerlösung ohne Zusatz von Nährstoffen der Hefe, gleichfalls bei Sauerstoffausschluss durch Indigoschwefelsäure und Soda, vollzogen wurde, trat keine Vermehrung der Hefe, wohl aber Gährung ein.

Traube schliesst aus obigen Versuchen, und in diesem Punkt stimmt er mit Brefeld (resp. Liebig!) vollkommen überein, „die Hefe, auch wenn sie sich nicht vermehrt, bewirkt Gährung, und beide Processe stehen in keinem ursächlichen Zusammenhange.“ Dagegen folgert Traube im Widerspruch zu Brefeld's Resultaten, dass entwickelte Hefe, auch ohne Zutritt von freiem Sauerstoff, Eiweissstoffe aus einer Nährlösung zu ihrer Vermehrung verwenden kann, während eine solche Vermehrung ohne Eiweissstoffe selbstverständlch ausgeschlossen ist.

Von den Traube'schen Versuchen führten ferner diejenigen, welche mit Selbstgährung von Früchten ohne Mitwirkung der Hefe in sauerstofffreier Atmosphäre ausgeführt wurden, zu interessanten Resultaten.

Wenn ganze Früchte, z. B. unverletzte Weintrauben oder Apfelsinen, bei vollkommenem Sauerstoffausschluss, etwa über Quecksilber, sich selbst überlassen werden, so tritt eine Gährung unter Kohlensäureentwickelung und Alkoholbildung ohne Hefe ein. (Wiederholung der Versuche von Döbereiner, Döpping und Struve, Pasteur.)

Ansicht könnte gegen die obigen Versuche hervorgehoben werden: 1) ob die beobachtete Ausscheidung aus der Nährflüssigkeit wirklich nur aus organisirter Hefe, oder vielleicht zum Theil aus coagulirten Eiweissstoffen bestanden habe; 2) dass bei dem Versuche (Nro. 3) Traube's (der Apparat wurde unter Oel versenkt), der Sauerstoffabschlus nicht ausreichend gewesen sei, da bei dem Versuche 6 (Nährlösung und Indigo), wo die Abwesenheit von Luft als erwiesen angenommen werden kann, eine viel weniger intensive Gährung eintrat; die Hefe vergohr bei Versuch 3 das 1120fache, bei Versuch 6 nur das 200fache ihres Gewichtes an Zucker; 3) dass bei dem Versuche 6 (Nährlösung und Indigo) die Gewichtszunahme der Hefeaussaat nicht constatirt ist; es darf diese Unterlassung Traube's mit Recht auffallend genannt werden, da Traube gerade für diesen Versuch eine besondere Beweiskraft in Anspruch nimmt. 4) Nach Brefeld's Behauptungen gebraucht die Hefe nur minimale Mengen von Sauerstoff zur Vermehrung, können dieselben bei den Traube'schen Versuchen nicht durch die Hefeaussaat zugeführt sein?

Wenn unverletzte Theile von Früchten, die ein gewisses selbständiges Ganze bilden, etwa Abtheilungen von Apfelsinen, ebenso behandelt werden, so geschieht das Gleiche.

Wenn zerquetschte Früchte, welche aber noch einige unverletzte Zellen enthalten, ebenso behandelt werden, so tritt schwache Gährung ein.

Fruchtsaft von Weintrauben und Apfelsinen, welcher vollkommen frei von unverletzten Zellen war, geht unter obengenannten Verhältnissen nicht im mindesten in Gährung über.

Traube hält nach diesen Versuchen die Gährung für die Wirkung eines Fermentes, welches durch das Wachsthum der Hefe gebildet werde; dieses Ferment komme wahrscheinlich im Protoplasma von sämmtlichen Pflanzen [1]), auch der höheren, vor, errege jedoch nur Gährung bei Sauerstoffabschluss und in den unverletzten Zellen; dass man das alkoholbildende Ferment noch nicht habe isoliren können, sei kein Beweis gegen seine Existenz, da man kein Mittel kenne, dasselbe aus den Zellen unverändert zu gewinnen, denn beim Auspressen des Zellsaftes fänden nicht nur mechanische Veränderungen, sondern auch chemische Eingriffe, Coaguliren von Eiweissstoffen etc. statt, so dass ausgepresster und in der Zelle enthaltener Saft durchaus nicht zu identificiren sei und es nicht Wunder nehmen könne, dass ausgepresster Zellsaft keine Selbstgährung erleide.

Das Ferment oxydire bei Zutritt der Luft den Zucker, indem es freien Sauerstoff auf denselben übertrage, bei Sauerstoffabschluss zersetze es ihn, indem es Sauerstoff aus der einen Atomgruppe des Zuckermoleculs aufnehme, an die andere abgebe und letztere dadurch zu Kohlensäure oxydire. Der freie Sauerstoff wirke bei der Gährung nur dadurch beschleunigend, dass er das Wachsthum der Hefe begünstige und damit eine vermehrte Production des Fermentes herbeiführe.

Der Traube'schen Ansicht über die Gährungserscheinungen kann, wie sie die Gährung durch Hefe und die Selbstgährung der Früchte durch eine gemeinsame Erklärung umfasst, eine gewisse Eleganz in der That nicht abgesprochen werden.

Jedoch wir müssen nochmals auf die Brefeld'schen Unter-

[1]) Wenn Schumann in einem einzigen Versuche durch Protoplasma (*Didymiano luecopus*) keine Gährung erregen sah, so beweist dieses gegen die Traube'sche Theorie selbstverständlich gar nichts. (Ber. chem. Ges. VIII, 44.)

Wenn sämmtliche Pflanzen bei Abschluss von Luft auf die oben beschriebene Weise Gährung erregen können, so ist die sogenannte Selbstgährung der Hefe, welche zuerst von Pasteur beobachtet ist, selbstverständlich auf denselben Gesichtspunkt zurückzuführen und diese Erscheinung bedarf aus diesem Grunde nun nicht mehr einer gekünstelten Erklärung, wie dieselbe von Pasteur versucht ist.

suchungen zurückblicken, da wir einige wesentliche Einwürfe hier nicht übergehen können; der erste betrifft den Sauerstoffgehalt der Kohlensäure [1]). Brefeld konnte nach seiner Angabe in der Kohlensäure bei seinen Versuchen, auch wenn dieselbe durch Pyrogallussäure geleitet war, regelmässig geringe Mengen von Gasarten, seiner Meinung nach sauerstoffhaltige Luft, welche durch Kalilauge nicht absorbirt worden, nachweisen, so dass er angiebt, die Chemie hätte ihn in der Darstellung von vollkommen reiner Kohlensäure im Stiche gelassen; die Hefe, welche sich in solcher Kohlensäure vermehrt habe, sei auf Kosten des geringen Gehaltes derselben an Sauerstoff gewachsen. Mit Recht verlangt hier Moritz Traube den exacten Nachweis, dass das unabsorbirte Luftvolumen wirklich Sauerstoff enthalten habe, denn es sei sehr wohl möglich, dass dasselbe nur aus Stickstoff bestanden habe. Brefeld giebt zwar an, er habe den Sauerstoff in der Kohlensäure direct nachgewiesen, in der ausführlichen Arbeit Brefeld's findet sich jedoch keine Angabe darüber.

Um nun ein sauerstofffreies Medium herzustellen, benutzte Brefeld in seinen „Kammern" die sauerstoffabsorbirende Kraft der Hefe, indem er Hefe mit der angeblich Spuren von Sauerstoff enthaltenden Kohlensäure einschmolz und das Wachsthum beobachtete; sobald der Sauerstoff aufgezehrt gewesen sei, habe regelmässig das Wachsthum der Hefe aufgehört und es sei Gährung eingetreten, welche in den Kammern einen sehr starken activen Gasdruck erzeugt habe. Dass erstens hierbei wirklich sämmtlicher Sauerstoff (wenn derselbe vorhanden war) aufgezehrt und dieses der Grund für das Aufhören des Wachsthums der Hefe war, und zweitens, dass der starke Gasdruck in den Kammern einem eventuellen Wachsthum der Hefe nicht nachtheilig gewesen war, dürfte von Brefeld noch zur Bestätigung seiner Theorie zu beweisen sein. Vorläufig dürfen obige Punkte, neben dem von Traube behaupteten Wachsthum der Hefe ohne Sauerstoff, als die von Gegnern Brefeld's hauptsächlich bestrittenen bezeichnet werden.

So weit das Resultat der Untersuchungen auf dem Gebiete der Gährungschemie bis in die allerneueste Zeit [2]). Zum Abschluss möge hier ganz kurz nur eine Aufführung der Thatsachen, welche als unbestritten hinzustellen sind, angefügt werden, dieselben fassen sich in den folgenden Sätzen zusammen.

1. Die Gährung wird nicht allein durch den Hefepilz (Saccharomycesarten), sondern unter besonderen Umständen auch durch andere Pilzarten *(Mucor)* erregt; jedoch ist der Hefepilz zweifellos am vorzüglichsten geeignet, alkoholische Gährung zu erregen.

2. Auch ohne Mitwirkung von Pilzen kann bei Luftabschluss in

[1]) Traube, Ber. chem. Ges. VII, 1756. — [2]) Der vorliegende Bericht wurde im Mai 1875 abgeschlossen.

jeder lebenden Zelle[1]) ein gährungsähnlicher Vorgang eintreten, durch welchen Alkohol und Kohlensäure gebildet werden, jedoch ist dieser Vorgang auf die lebende, unverletzte Zelle beschränkt.

3. Zur Entwickelung der in der Luft enthaltenen „Hefekeime" oder „Hefezellen" in gährungsfähigen Medien ist die Gegenwart von Sauerstoff zweifellos nothwendig.

4. Der Zutritt von Sauerstoff begünstigt das Wachsthum der Hefezellen ausserordentlich, von einer Seite (Brefeld) wird sogar behauptet, dass ein Wachsthum ohne Sauerstoff überhaupt ausgeschlossen sei. Jedenfalls besitzt der Hefepilz ein sehr starkes Absorptionsvermögen für Sauerstoff.

5. Wachsthum des Hefepilzes und Erregung von Gährung sind zwei Vorgänge, welche streng von einander zu halten sind.

6. Der Hefepilz kann zweifellos wachsen, ohne Gährung zu erregen, ebenso wie

7. der Hefepilz Gährung erregen kann, ohne zu wachsen.

8. Pasteur's gegentheilige Behauptungen, dass Organisation und Wachsthum der Hefe einerseits und Erregung von Gährung andererseits stets Hand in Hand gingen und von einander direct abhängig seien, können nicht mehr als gültig anerkannt werden.

9. Wahrscheinlich ist die Gährung den Fermentwirkungen, deren man zahlreiche ähnliche kennt, an die Seite zu stellen.

10. Der leitende Gedanke der jetzt geltenden Gährungstheorie (Trennung vom Wachsthum und Erregung von Gährung) ist zuerst von J. v. Liebig ausgesprochen.

11. Die Gährung ist ein complicirter chemischer Vorgang, bei welchem nicht allein Zucker zu Alkohol und Kohlensäure gespalten wird, sondern auch Bernsteinsäure, Glycerin und andere noch nicht genügend charakterisirte Verbindungen gebildet werden. Die Menge dieser Producte beträgt 5 bis 6 p. C. des durch die Gährung zerstörten Zuckers.

12. Die Hefe braucht zu ihrem Wachsthum ausser dem Zucker (und dem Sauerstoff) stickstoffhaltige Nahrungsmittel und Mineralstoffe; von letzteren vorzüglich Phosphorsäure und Kali.

13. Die Hefe besitzt die Fähigkeit, aus Zucker und Ammoniumsalzen, unter Mitwirkung der nothwendigen Mineralstoffe, Eiweissstoffe zu bilden, deren Bildung aus einfacheren Verbindungen man bisher für eine specifische Eigenschaft der chlorophyllführenden Gewächse gehalten hatte. Salpetersaure Salze werden durch die Hefe in dieser Richtung nicht zersetzt.

[1]) Also auch in der Hefezelle selbst.

14. Die Hefe enthält ein Ferment, welches auch ausserhalb der Hefezelle Rohrzucker zu Invertzucker verwandelt.

15. Durch die Erregung von Gährung stirbt die Hefe allmälig ab; die Gährung wird daher mit Recht als ein pathologischer Vorgang, dessen Ende der Tod der Hefe ist, bezeichnet.

16. Durch abgestorbene, nicht mehr lebensfähige Hefe wird Gährung nicht mehr erregt.

Nebengährungen.

Milchsäure-, Essigsäure-, Salpetersäuregährung.

Ausser der Alkoholgährung wird im Brennereiprocess die Milchsäuregährung in der Hefe absichtlich eingeleitet, um, wie man die Nothwendigkeit derselben rechtfertigt, unlösliche stickstoffhaltige Bestandtheile der Körner in Lösung zu bringen und der Hefe als Nahrungsmittel zuzuführen. Inwieweit die Rolle der Milchsäure in dieser Richtung nothwendig ist, mag dahingestellt bleiben, jedenfalls nimmt die Säuerung auf Kosten der Alkoholausbeute häufig überhand und es wäre als ein grosser Fortschritt in der Technik der Gährung zu bezeichnen, wenn man die Milchsäure, deren Bildung und Vermehrung man so wenig in der Hand hat, durch eine andere Säure ersetzen lernte.

Nach Pasteur wird die Milchsäuregährung durch ein organisirtes Ferment eingeleitet, welches aber nicht aus Kügelchen, wie die Alkoholhefe, sondern aus Stäbchen (Bacterien) besteht, welche über doppelt so lang als breit und in der Mitte leicht eingeschnürt sind.

Das Milchsäureferment zeigt eine eigenthümliche wimmelnde Bewegung und pflanzt sich ebenso wie die Alkoholhefe durch Knospung und Zelltheilung fort; dabei bleiben die Knospen oft an der Mutterzelle sitzen und vereinigen sich häufig zu langen Schnüren. Die Ernährung der Milchsäurehefe scheint nach denselben Gesetzen zu verlaufen, wie diejenige der Alkoholhefe, da die Milchsäurehefe ebenfalls Zucker, stickstoffhaltige Verbindungen und Mineralstoffe zum Wachsthum gebraucht.

In der Luft finden sich regelmässig Keime (oder einzelne Individuen) von Milchsäurehefe vor, eine zweckmässig zusammengesetzte Nährflüssigkeit geht daher an der Luft schnell in Milchsäuregährung über.

Im Brennereiprocess ist die Milchsäure ein gefürchteter Feind, welcher die Alkoholausbeute oft erheblich verringert. Man suchte den Grund dieses Verhaltens, ausgehend von der Beobachtung, dass stark

saure Maischen regelmässig eine schlechte Vergährung zeigten, darin, dass Alkoholhefe und Milchsäurehefe, beide auf dieselben Nahrungsmittel, Zucker, Eiweissstoffe, Salze, angewiesen, in den Maischen gewissermaassen einen Kampf ums Dasein zu führen hätten, in welchem die „kräftigere“ Milchsäurehefe unter den für ihre Entwickelung günstigen Verhältnissen, hoher Temperatur, den Sieg davon trüge und die Alkoholhefe unterdrückte. Vorstehende Erklärung dürfte kaum noch haltbar sein, seit man weiss, dass Milchsäure die Wirkung der Diastase zu beeinträchtigen und selbst ganz aufzuheben vermag. Durch Einwirkung der Diastase beim Verzuckerungsprocess wird nämlich die Stärke nur zum Theil in gährungsfähigen Zucker verwandelt, ein Theil aber nur zu Dextrin gelöst. Letzterer muss nun, um der Gährung anheimzufallen, erst in Zucker übergeführt sein, und dieses geschieht, sobald ein Theil Zucker durch die Gährung zerstört ist, durch die Nachwirkung der Diastase. Wenn daher durch die Gegenwart der Milchsäure die Nachwirkung der Diastase verhindert wird, so kann es nicht Wunder nehmen, dass die Gährung unvollkommen verläuft [1]).

Da die Milchsäurehefe sich in grossen Mengen in der Luft vorfindet und durch dieselbe in die Maische gelangt, so ist jedes Verfahren als rationell zu bezeichnen, welches die Maische beim Kühlen möglichst kurze Zeit mit möglichst geringen Mengen von Luft in Berührung lässt. Als ideal ist in dieser Beziehung die Kühlung in dem später zu beschreibenden Bohm'schen Apparat zu bezeichnen; nächst diesem bewirkt der Nägeli'sche Röhrenkühler den besten Luftabschluss von der Maische.

Jede Spur von hängenbleibenden Maischresten enthält das Milchsäureferment in Myriaden und überträgt dasselbe auf spätere Maischungen; grösste Reinlichkeit ist daher das beste Mittel gegen die Vermehrung der Säure; Auskälken der Gährgefässe tödtet die Milchsäurehefe und stört die Säuerung.

Die Milchsäurehefe haftet ferner an dem zum Einmaischen dienenden Getreide und ist in dem Staube desselben in grossen Mengen enthalten. Befreien des einzumaischenden Roggens und auch der zur Malzbereitung bestimmten Gerste vom Staube ist daher rathsam.

Da die Milchsäurehefe sich am lebhaftesten bei einer Temperatur von 30 bis 50 ^{0} C. entwickelt, so muss es Aufgabe einer rationell geleiteten Kühlung sein, die Maische über diese gefährliche Temperatur möglichst schnell hinweg zu bringen; da dieses im Winter leichter zu erreichen ist, wie im Sommer, so ist es erklärlich, dass die Maischen im Sommer mehr zur Säuerung neigen, als im Winter.

[1]) Märcker, Zeitschr. d. Vereins f. Spiritusfabrikation 1874; Schultze, Dingl. pol. J. CXC, 141.

Worin der von vielen Seiten behauptete Einfluss des Gewitters, welcher die Milchsäuregährung begünstigen soll, begründet ist, ist wissenschaftlich noch nicht aufgeklärt.

Die Essigsäuregährung tritt unter Umständen bei höheren Temperaturen in gährenden Maischen ein; da durch dieselbe Alkohol, welcher in der Gährung bereits fertig gebildet war, zu Essigsäure verbrannt wird, so ist diese Gährungsart als eine Verlustquelle zu bezeichnen, welche durch Ausübung der peinlichsten Reinlichkeit vermieden werden muss. Erreger der Essigsäuregährung ist nach Pasteur ein organisirtes Ferment, welches der Milchsäurehefe zum Verwechseln ähnlich sieht. Nach Liebig soll jedoch Alkohol auch ohne Mitwirkung des Fermentes direct zu Essigsäure oxydirt werden können.

Dass in den Verhältnissen der Praxis nicht unbeträchtliche Mengen von Essigsäure neben Milchsäure gebildet werden, ist aus einer Untersuchung zu ersehen, welche der Verfasser dieses Berichtes gemeinsam mit Dr. E. Schulze ausgeführt hat[1]).

Ein Liter Schlämpe enthielt

Kartoffelschlämpe	1·104	g	Essigsäure,	0·828	g	Milchsäure.
„	1·656	„	„	1·160	„	„
Roggenschlämpe	0·375	„	„	4·105	„	„
„	0·465	„	„	4·528	„	„

Zu obiger Zusammenstellnng mag beiläufig bemerkt werden, dass Maischen von Roggen erfahrungsmässig sehr zur Säuerung disponiren.

Die Salpetersäuregährung endlich tritt nur in Melassemaischen, welche zuweilen reichliche Mengen von salpetersauren Salzen enthalten, unter Entwickelung von Stickoxyd auf. Reiset hält jedoch Ammoniumsalze, welche zu Stickoxyd oxydirt würden, für den Grund dieser Gährung. Als Mittel gegen dieselbe wird ein Zusatz von Schwefelsäure empfohlen — ob mit Erfolg, ist dem Verfasser nicht bekannt.

Theorie des Verzuckerungsprocesses.

Wirkung der Diastase.

Um Stärke in gährungsfähigen Zucker überzuführen, benutzt man im Brennereiprocess das Ferment der gekeimten Gerste (seltener auch des Hafers und Roggens).

Dieses Ferment findet sich übrigens nicht allein in den gekeimten

[1]) Journal f. Landwirthschaft 1872, 299.

Körnern, sondern auch in denselben vor dem Keimungsprocess; von Wittich[1]) konnte dasselbe durch Glycerin aus Gerstenmehl extrahiren.

Der Vorgang der Keimung hat daher die Aufgabe, Diastase zwar nicht zu erzeugen, wohl aber zu vermehren. Auf einem Irrthume beruht es wohl, wenn von Wittich bereits die Existenz der ganzen Diastasemenge im ungekeimten Samenkorn annimmt; wozu sonst der Process der Malzbereitung?

Die Diastase lässt sich nach von Wittich durch Glycerin leicht aus den verschiedensten Materialien extrahiren, und zeigt somit, dem Glycerin gegenüber, ein den thierischen Fermenten gleiches Verhalten.

Die ungeheuer grosse Verbreitung von diastatischen Fermenten hat Alex. Schmidt nachgewiesen, indem er selbst aus dem reinsten schwedischen Filtrirpapier ein diastatisches Ferment extrahiren konnte.

Der Chemismus des Verzuckerungsvorganges durch die Diastase ist in mehr als einer Richtung noch unaufgeklärt zu nennen.

Im Anfang nahm man an, es werde die Stärke durch Diastase vollständig in Zucker übergeführt, und es finden sich sogar in Handbüchern der analytischen Chemie Angaben über quantitative Bestimmung der Stärke durch Ueberführung in Zucker mittelst Diastase[2]).

Allein bereits Musculus[3]) führt an, dass sich die Umwandlung der Stärke niemals vollständig bewerkstelligen lasse. Aus drei Moleculen Stärkemehl entständen regelmässig zwei Molecule Dextrin und nur ein Molecul Zucker.

Hiergegen ist Payen aufgetreten und hat behauptet, es liessen sich grössere Mengen von Zucker, nicht $^1/_3$ der angewandten Stärke entsprechend, sondern $^1/_2$ derselben erhalten. Auch Balling in seinem Lehrbuche der Gährungschemie erhielt bei seinen Versuchen mehr Zucker, selbst bis zu $^2/_3$ der angewandten Stärke.

Jedenfalls ergeben alle diese Untersuchungen das gemeinsame Resultat, dass es niemals gelingt, die Stärke durch Diastase vollständig in Zucker überzuführen, sondern dass eine wesentliche Menge nur in Dextrin verwandelt wird.

In neuerer Zeit sind Untersuchungen in dieser Richtung von Schwarzer[4]) wieder aufgenommen und haben zu einer Bestätigung des Payen'schen Resultates, dass nämlich auf zwei Molecule Stärkemehl ein Molecul Zucker und ein Molecul Dextrin entsteht, geführt.

Nur bei Temperaturen, welche über 70° C. lagen, bildete sich Zucker und Dextrin in dem von Musculus angegebenen Verhältniss von 1 Zucker zu 2 Dextrin.

[1]) von Wittich, Pflüger's Archiv für Physiologie III, 1870, 347. [2]) Diese Methode kann selbstverständlich niemals in der Praxis versucht worden sein, da sie auf irrigen Voraussetzungen beruht. [3]) Musculus, Ann. chim. phys. 1860, LX, 203. [4]) Schwarzer, Journ. f. pr. Chem. N. F. Bd. I, 212.

Durch den Referenten zum Theil gemeinsam mit E. Schulze [1]) zum Theil selbstständig [2]) unternommene Untersuchungen wurde das Verhältniss von 1 Zucker : 1 Dextrin in zahlreichen verzuckerten Maischen der Praxis wiedergefunden, so dass Referent sich für berechtigt gehalten hat [3]), die normale Wirkung der Diastase auf Stärkemehl dahin zu definiren, dass auf ein Aequivalent Zucker stets ein Aequivalent Dextrin entsteht, dass aber eine vollständige Ueberführung von Stärke in Zucker durch Diastase nicht möglich ist.

So standen die Sachen, als durch O'Sullivan [4]) zuerst veröffentlicht und sodann durch E. Schulze [5]) bestätigt wurde, dass der bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke entstehende Zucker nicht Traubenzucker (Dextrose), $C_6H_{12}O_6$, sondern eine Zuckerart von wesentlich abweichenden Eigenschaften, Maltose, sei.

Die Maltose reducirt die Fehling'sche Lösung in geringerem Verhältniss wie die Dextrose (100 Maltose = 66 bis 67 Thle. Dextrose), dreht die Polarisationsebene viel stärker nach rechts, als die Dextrose (α = 149·5 bis 150·6) und besitzt nach Sullivan und Schulze die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Hierdurch wäre die ganze Gleichung der Umsetzung von Stärke durch Diastase, welche bisher:

$$\underset{\text{2 Stärke}}{2\,C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5}$$

lautete, in Frage gestellt.

Einigen Anhalt über die Constitution der Maltose kann man aus einer Untersuchung von Dubrunfaut [6]) gewinnen, welcher nachgewiesen hat, dass, während Diastase ohne Einfluss auf die Maltose ist, verdünnte Schwefelsäure dieselbe beim Kochen unter Wasseraufnahme in Dextrose verwandelt. In der Maltose muss daher eine Gruppe (wahrscheinlich $C_6H_{10}O_5$) enthalten sein, welche durch Schwefelsäure invertirt wird. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärkekleister soll sich nach Dubrunfaut gleichfalls vorübergehend Maltose bilden. Wenn man Maltose durch Fehling'sche Lösung oxydirt, so bleibt eine Gruppe unoxydirt, welche durch Erhitzen mit Schwefelsäure zu einem Körper von dem Reductionsvermögen der Dextrose wird (Märcker). Alle diese Angaben lassen es als möglich erscheinen, dass Maltose durch Lagerung von reducirenden Gruppen, $C_6H_{12}O_6$, an nicht redu-

[1]) Schulze, Journal f. Landwirthschaft 1872, 209. [2]) Zeitschrift des Vereins f. Spiritusindustrie 1870 u. 1874. [3]) Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Halle 1873. [4]) Sullivan, Moniteur scientifique Quesneville, März 1874. [5]) Schulze, Ber. chem. Ges. VII, 1047, 1874. [6]) Dubrunfaut, Ann. chim. phys. XXI, 278.

cirende Gruppen, $C_6H_{10}O_5$, entstanden ist. Wenn man nach dem Reductionsvermögen der Maltose für alkalische Kupferlösung (66 bis 67 p. C. der Dextrose) gehen soll, so wäre derselben die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_{12}O_6 \\ C_6H_{10}O_5 \\ C_6H_{12}O_6 \end{matrix}\right\} + x\,H_2O$$

zuzusprechen, und die Umsetzungsgleichung der Stärke durch Diastase lautete:

$$\underset{\text{Stärke}}{4\,C_6H_{10}O_5} + 2\,H_2O = \underset{\text{Dextrin}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Maltose}}{C_{18}H_{34}O_{17}}$$

Nach der von Schulze und Sullivan aufgestellten Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ würde man allerdings die Maltose aus $C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ bestehend zu denken haben, indessen wäre mit dieser Formel weder das Reductionsvermögen der Maltose noch auch die Bildung von Maltose und Dextrin aus der Stärke zu erklären. Präciser ausgedrückt, muss man daher jetzt die Umsetzung von Stärke unter dem Einfluss von Diastase dahin definiren, dass aus der Stärke zwei reducirende Gruppen, $C_6H_{12}O_6$, und zwei nicht reducirende Gruppen, $C_6H_{10}O_5$, entstehen, von welchen eine der letzten mit den beiden reducirenden Gruppen zu Maltose verbunden bleibt.

Vielleicht lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass das Stärkemolecul wenigstens vier Mal die Gruppe $C_6H_{10}O_5$ enthält.

Mit der Bildung von Maltose und Dextrin ist die Wirkung der Diastase beendet, so dass eine vollständige Ueberführung in Zucker nicht stattfindet.

Wie kommt es nun aber, dass bei dem Process der Spiritusfabrikation das durch Malzdiastase beim Verzuckerungsprocess erhaltene Gemisch von Maltose und Dextrin einer vollkommenen Vergährung in kurzer Zeit fähig ist, trotzdem das Dextrin zur Gährung sehr wenig geeignet ist? Zwar scheint es nach Barfoed's Untersuchungen [1]), dass das Dextrin möglicherweise einer directen Gährung durch Hefe fähig ist; die von Barfoed beobachtete Vergährungsfähigkeit des Dextrins [2]) war jedoch so gering, dass dieselbe lange nicht zur Erklärung der Verhältnisse der Gährungspraxis ausreicht. Es muss daher eine Nachwirkung der Diastase während der Gährung stattfinden, welche

[1]) Barfoed, Journ. f. prakt. Chemie 1872, VI, 334.

[2]) In drei Wochen war von dem zur Gährung angesetzten Dextrin etwas mehr als ¼ vergohren. Ich kann daher A. Mayer (Gährungschemie 27) nicht beistimmen, wenn er in der von Barfoed beobachteten, wie er selbst angiebt, geringfügigen Vergährbarkeit des Dextrins die „einfachste Lösung von der Welt, der Frage“, dass im Brennereiprocess in kurzer Zeit die genannte Dextrinmasse vergährt, finden will. Ich halte dem gegenüber die von mir behauptete Nachwirkung der Diastase aufrecht.

Dextrin in vergährungsfähiges Material verwandelt. Man darf sich wohl den Vorgang so denken, dass durch die Einwirkung der Diastase auf Stärke je eine Kupferlösung reducirende, vergährungsfähige Gruppe, $C_6H_{12}O_6$, und je eine nicht reducirende, vergährungsunfähige Gruppe, $C_6H_{10}O_5$, entsteht und damit vorläufig die Wirkung der Diastase beendet ist; sobald jedoch durch die Gährung ein Theil der Gruppe $C_6H_{12}O_6$ zerstört ist, kann die Diastase wiederum wirken, indem sie das ursprüngliche Verhältniss von 1 : 1 wiederherstellt u. s. w., bis eine durch die fortlaufende Gährung bedingte vollständige Invertirung des Dextrins stattgefunden hat.

Eine interessante Frage ist es hierbei, ob die Maltose vollkommen vergährbar ist, oder ob, wie man nach dem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung annehmen sollte, nur die reducirenden Gruppen (also 66 bis 67 Thle. der Maltose) vergähren.

Für die oben behauptete Nothwendigkeit von der Nachwirkung der Diastase während der Gährung sprechen Beobachtungen aus der Praxis, welchen eine grosse Beweiskraft zuerkannt werden muss.

Wenn man z. B. die Nachwirkung der Diastase absichtlich, etwa durch Erhitzen der Maische, nachdem der Verzuckerungsprocess beendet ist, zerstört, so folgt darauf eine Vergährung, welche in ihrer Intensität weit hinter derjenigen von Maischen zurückbleibt, welchen die nachwirkende Eigenschaft der Diastase bewahrt geblieben ist [1]).

Ebenso wie durch Erhitzen wird die Nachwirkung der Diastase durch die Gegenwart von Milchsäure verhindert; dem entsprechend zeigen denn auch alle Maischen, ohne Ausnahme, wenn dieselben eine starke Säuerung erlitten haben, eine schlechte Vergährung. Ein Verhältniss, welches sich bei Versuchen im Kleinen, welche Delbrück auf des Verfassers Veranlassung ausgeführt hat, künstlich durch Zusatz von Milchsäure zu verzuckertem und mit Hefe versetztem Stärkekleister herbeiführen liess.

Man dürfte daher vorläufig an der Nothwendigkeit und Nützlichkeit der Nachwirkung der Diastase für den Verlauf der Gährung festzuhalten haben und bestrebt sein müssen, in der Praxis alle Verhältnisse, welche diese Nachwirkung schädigen können, auszuschliessen.

Malzbereitung.

Die Malzbereitung für Brennereizwecke unterscheidet sich von derjenigen für den Brauereiprocess in nichts, es kann daher auf die dort gegebenen Ausführungen verwiesen werden.

[1]) Es geschieht dieses regelmässig beim Brauereiprocess durch Aufkochen der Würze, daher auch die (nothwendige) unvollkommene Vergährung beim Bier und die doch wohl dem Dextrin zur Last zu legende Nachgährung.

Als bemerkenswerth mag an dieser Stelle angeführt werden, dass von Fleck ein Verfahren empfohlen wird, in der Gerste, durch Einquellen in verdünnter Salpetersäure, den Diastasegehalt so zu vermehren, dass der Keimungsprocess hierdurch entbehrlich werden könnte. Dass ein solches Verfahren für die Praxis der Spiritusfabrikation mit Freude zu begrüssen wäre, werden alle Diejenigen würdigen können, welche die Schwierigkeiten einer gleichmässigen und guten Malzbereitung durch Keimen kennen. Die Probe der Praxis hat dieses Verfahren indessen noch nicht bestanden.

Ob die Diastasebildung aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Gerste in diesem Falle der Salpetersäure als Säure oder als Oxydationsmittel zuzuschreiben ist, wagt der Verfasser nicht zu entscheiden. Fleck ist geneigt, die erstere Art der Wirkung anzunehmen. Da man jedoch von mancher Seite [1]) die Fermente als Oxydationsproducte der Eiweisskörper auffassen will, so dürfte eine weitere Prüfung, ob in diesem Falle die Salpetersäure vielleicht als Oxydationsmittel gewirkt hat, nothwendig sein.

Apparate und Methoden zur Untersuchung von Rohmaterialien und Producten der Brennerei.

Die Werthbestimmung der zur Malzbereitung dienenden Gerste ist eine Operation, welche dringend im Interesse der rationellen Spiritusfabrikation läge, da der Werth derselben direct von der Menge der sich beim Keimen bildenden Diastase abhängig ist. Trotzdem hat man bisher kein solches Verfahren ausgebildet, da, wenn irgend ein Gewerbe, so gerade die Spiritusfabrikation in dieser Beziehung sehr zurückgeblieben ist.

Dagegen haben sich einfache Verfahren zur Werthbestimmung der Kartoffeln, nach ihrem Gehalt an Stärkemehl, in den letzten Jahren in der Spiritusfabrikation immer mehr eingebürgert. Sämmtliche Verfahren in dieser Richtung beruhen darauf, dass die Zusammensetzung der Trockensubstanz der Kartoffeln verhältnissmässig geringen Schwankungen ausgesetzt ist und durchschnittlich in 100 Theilen

8·0	Theile	Eiweissstoffe,
1·2	„	Fett,
80·0	„	Stärkemehl,
2·8	„	Gummi, Pectinstoffe, Pflaumensäure,
4·4	„	Holzfaser,
3·6	„	Mineralstoffe,

enthält. Die zu $^4/_5$ aus Stärkemehl bestehende Trockensubstanz der

[1]) Hüfner, über ungeformte Fermente, Journal f. prakt. Chemie V, 372.

Kartoffel besitzt nun ein höheres Volumgewicht als das Wasser (1·5), die Kartoffel selbst also ein um so höheres Volumgewicht, je reicher dieselbe an Trockensubstanz ist. Nach Tabellen, welche von Pohl und Balling construirt sind, kann man aus der Ermittelung des Volumgewichtes auf den Gehalt der Kartoffeln an Trockensubstanz und dem entsprechend an Stärke schliessen. Nach Untersuchungen, welche von O. Abesser auf des Verfassers Veranlassung begonnen[1]) und von F. Holdefleiss fortgesetzt sind, hat sich die Nothwendigkeit der Revision der jetzt üblichen Tabellen dringend herausgestellt[2]).

Zur Bestimmung des Volumgewichtes werden sehr verschiedene Methoden empfohlen. (Vergl. auch den Aufsatz über Stärkemehl-Industrie von C. Scheibler. Bd. II, S. 161 dieses Berichtes.)

Krocker lässt eine Probe Kartoffeln in Kochsalzlösung werfen und das Volumgewicht der letzteren entweder durch Zusatz von Wasser oder concentrirter Kochsalzlösung so reguliren, dass dasselbe demjenigen der Kartoffelprobe gleich ist, das heisst, bis der grösste Theil der Probe gerade suspendirt erhalten wird, während sich gleiche Mengen Kartoffeln an der Oberfläche und am Boden befinden sollen. Mittelst eines Araeometers resp. Saccharometers bestimmt man alsdann das Volumgewicht der Kochsalzlösung. (Vielfach in der Praxis gebraucht.)

Genauer, aber schwieriger in der Ausführung ist das von Stohmann für die Untersuchung von Kartoffeln angepasste Mohr'sche Verfahren der Volumgewichtsbestimmung. Zur Ausführung sind ein Cylinder von Glas, eine in Cubikcentimeter getheilte Bürette und zwei Drahtspitzen von verschiedener Länge nothwendig. Es wird vor dem Versuch die Wassermenge gemessen, welche den Raum zwischen den zwei Spitzen im Cylinder erfüllt, alsdann die gewogene Kartoffelprobe in den Cylinder gebracht und aus dem Minderverbrauch von Wasser zwischen den Spitzen das Volumen der Kartoffeln erfahren. (Nur in Laboratorien üblich, für die Praxis wenig empfehlenswerth, da diese Bestimmung nur in kleinen Proben auszuführen ist.)

Am schnellsten kommt man zum Ziele, wenn man die Gewichtsabnahme der Kartoffeln unter Wasser in zweckmässig construirten Apparaten ermittelt. Dieselben bestehen meistens aus einer Wage, an deren einem Balkenende eine Wagschale zur Aufnahme des Gewichts, an dem anderen zwei über einander befindliche Drahtkörbe zur Aufnahme der Kartoffeln angebracht sind. In dem oberen Drahtkorbe wird das absolute Gewicht der Kartoffeln bestimmt, während der untere leer in Wasser eintaucht; alsdann werden dieselben Kartoffeln in dem

[1]) Zeitschrift des landw. Central-Vereins für die Provinz Sachsen 1874.
[2]) Die wirkliche Trockensubstanz ist in den betreffenden Tabellen um ungefähr 2 p.C. zu hoch angegeben.

unteren Korbe unter Wasser gewogen und aus der Gewichtsabnahme das Volumgewicht ermittelt. (Das in der Praxis gebräuchlichste und empfehlenswertheste Verfahren, von ungeübter Hand mit grösseren Durchschnittsproben leicht auszuführen.)

Vorstehend beschriebenes Verfahren ist von Schwarzer und Hurtzig sehr bequem für die Praxis eingerichtet. Schwarzer wendet eine Wage mit ungleichen Armen an; durch Verschieben eines Laufgewichtes auf dem längeren Arm werden auf dem getheilten Wagebalken bei Anwendung eines bestimmten Gewichtes Kartoffeln direct die Stärkeprocente abgelesen.

Hurtzig hat das Princip der Federwage zur Volumgewichtsbestimmung angewendet — leider sind auf der Scala des Hurtzig'schen Apparates die Stärkeprocente nicht direct abzulesen —, was übrigens sehr leicht einzurichten wäre.

Als Princip mag endlich hier angefügt werden, dass dasjenige Verfahren der Volumgewichtsbestimmung das empfehlenswertheste ist, welches bei gleicher Genauigkeit möglichst grosse Proben zur Untersuchung zu verwenden gestattet.

Zur Untersuchung der Maischen auf vergährungsfähige und vergohrene Stoffe hat sich in der Praxis durchgehends das von Balling construirte Saccharometer eingebürgert, welches zwar nicht absolute Werthe angiebt, wohl aber zu vergleichenden Bestimmungen geeignet ist. Die Balling'sche „Spindel" giebt Gewichtsprocente der Maischen an Zucker an; allerdings enthalten die Maischen neben Zucker auch noch andere Substanzen, welche durch das Saccharometer angegeben werden, die relative Menge derselben ist jedoch ziemlich constant (in 100^0 Saccharometeranzeige sind bei Kartoffelmaischen 92 bis 94^0 wirklich vergährungsfähige Stoffe — Zucker resp. Maltose und Dextrin — enthalten), und da ausserdem das Saccharometer meistens nur dazu benutzt wird, um aus der Differenz der Angaben vor und nach der Vergährung die durch die Gährung zerstörte Zuckermenge zu bestimmen, so ist die stete Anwendung dieses Instrumentes nicht genug zu empfehlen, und Balling hat sich durch die Einführung desselben ein grosses Verdienst erworben.

In vergohrenen Maischen sind die Angaben des Saccharometers zum Theil wegen des das Volumgewicht modificirenden Alkoholgehaltes, zum Theil aber auch wegen der bei der Gährung in verschiedenen Mengen entstehenden Nebenproducte weit weniger exact, als in süssen Maischen, immerhin aber zu vergleichenden Bestimmungen noch geeignet. Zum Beweise mögen nur folgende Zahlen angeführt werden:

[1]) Schulze u. M. Märcker, Journ. f. Landw. 1872. 307.

Vergohrene Maische, durch Kochen alkoholfrei gemacht.

Saccharometerprocente	Zucker- + Dextrinprocente
3·43	1·20
3·63	1·52
3·13	1·37
6·22	3·02
6·49	2·86

Zur Bestimmung der Säuren in Maischen und im Hefegut ist hauptsächlich Lüdersdorff's Oxymeter in Gebrauch gekommen, dasselbe besteht aus einem graduirten Rohr mit angesetzter Kugel, welche bis zum Nullpunkt des Rohres mit Maische gefüllt wird; derselben wird sodann so lange Ammoniakflüssigkeit von 0·9973 Volumgewicht zugefügt, bis rothes Lackmuspapier gebläut wird. Die Menge der zugesetzten Ammoniakflüssigkeit wird an dem getheilten Rohre abgelesen. Das Instrument ist noch nach Grangewicht construirt, eine Umarbeitung desselben in Grammgewicht wäre erwünscht.

Vergohrene Kartoffelmaischen sollen nicht über 2 bis 3^{0}, das Hefegut 5 bis 6^{0} dieses Oxymeters an Säure besitzen.

Keller's Säureprober besteht aus einem Tropfenzähler; das zur Neutralisation dienende Alkali ist hier kohlensaures Natrium, als Indicator dient gleichfalls Lackmuspapier.

Beide Instrumente erfüllen bei einigermaassen sorgfältiger Handhabung ihren Zweck, die Säure wenigstens annähernd bestimmen zu können, sehr wohl.

Es ist daher ein Bedürfniss zur Einführung von complicirten Apparaten (die noch dazu auf falschen Principien beruhen), wie dieselben häufig empfohlen werden, nicht vorhanden.

Untersuchung auf Alkohol. Die Bestimmung des Alkohols in Flüssigkeiten, welche ausserdem nur noch Wasser enthalten, geschieht auf das Schärfste durch Senkwagen — Alkoholometer —, die betreffenden alkoholometrischen Tabellen sind hauptsächlich von Gay-Lussac, Tralles, Richter, Fownes und in neuerer Zeit von Brix berechnet und zusammengestellt worden.

Complicirter ist das Verfahren der Alkoholbestimmung in Maischen, weil in denselben neben Alkohol und Wasser gelöste Stoffe von höherem Volumgewichte vorhanden sind.

Von Balling ist in seiner Attenuationslehre die Zunahme des Volumgewichtes alkoholhaltiger Maischen, wenn man den Alkohol durch Kochen austreibt und durch Wasser ersetzt, zur Bestimmung des Alkoholgehaltes benutzt, eine nähere Ausführung der Attenuationslehre würde jedoch hier zu weit führen und es mag auf Balling's Gährungschemie, Otto's landwirthschaftliche Gewerbe,

Muspratt-Stohmann's technische Chemie, Schwarzwäller's Spiritusfabrikation verwiesen werden. (Vergl. auch den weiter folgenden Aufsatz über Bier von C. Lintner.)

Aus eigener Erfahrung kann Referent anführen, dass nach der Attenuation zwar nicht vollkommen wissenschaftlich genaue, aber für die Praxis ausreichende Zahlen erhalten werden.

Von sonstigen Methoden der Alkoholbestimmung mögen hier ausserdem noch Erwähnung finden: das Destillationsverfahren; ein gewisses Volumen Maische (nicht unter $^1/_4$ bis $^1/_2$ Liter) wird destillirt und der Alkoholgehalt des Destillats aus dem Volumgewicht bestimmt (entweder mit dem Piknometer, oder einer feinen Spindel, oder der Westphal-Mohr'schen Wage).

Methode von Silbermann. Dieselbe beruht darauf, dass Alkohol und Wasser sich beim Erwärmen verschieden ausdehnen, Alkohol vom Dichtigkeitsmaximum bis zum Siedepunkt $3^1/_2$ Mal so stark wie Wasser. Das Silbermann'sche Instrument gleicht einem Dilatometer.

Geissler's Vaporimeter basirt auf der verschiedenen Tension von Wasser- und Alkoholdämpfen.

Ebullioskopische Methoden. Dieselben beruhen auf der Eigenschaft der Mischungen von Alkohol und Wasser, bei um so niedrigeren Temperaturen zu sieden, je höher der Alkoholgehalt ist.

Für die Verhältnisse der Praxis eignen sich nur die Attenuation und die Destillation zur Alkoholbestimmung, die übrigen Methoden erfordern eine sehr geübte Hand und genaue Instrumente.

Operationen der Spiritusfabrikation.

1. Verarbeitung von Kartoffeln.

An Stelle des seit langen Jahren üblichen Verfahrens, nach welchem die Kartoffeln in einem Dampffass ohne Druck der Einwirkung der Wasserdämpfe ausgesetzt, sodann zwischen Quetschwalzen zerkleinert und in einem Vormaischbottich durch Zusatz von Malz verzuckert wurden, ist in den letzten Jahren mit grossem Erfolge ein vollkommen neues Princip zur Darstellung der Maischen eingeführt worden — das Princip der Anwendung von gespannten Dämpfen. Dasselbe ist in drei verschiedenen Richtungen durch Hollefreund, Bohm und Henze ausgebildet worden.

Alle drei Verfahren streben eine Vereinfachung der Operationen des Brennereibetriebes, wie auch eine bessere Ausnutzung der Maischmaterialien an. Wenn auch durch dieselben das Höchste noch nicht erreicht ist, so ist doch nicht zu leugnen, dass ihre Einführung als ein wesentlicher Fortschritt auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation zu verzeichnen ist, und namentlich verdient das frische Streben und rege

Interesse, welches sich, durch die Einführung der genannten Apparate hervorgerufen, in den letzten Jahren in der Spiritusfabrikation zeigt, alle Anerkennung. Es mögen daher hier die Apparate von Hollefreund, Bohm und Henze eine ausführlichere Behandlung erfahren, als die übrigen Apparate der Spiritusfabrikation.

Der Hollefreund'sche Apparat besteht aus einem liegenden cylindrischen Gefäss von dampfkesselähnlichem Ansehen und muss für einen Gährraum von 4000 Litern einen Inhalt von ca. 6000 Litern bei einer Höhe von 1·6 m und einer Länge von 3 m besitzen.

Durch ein „Mannloch", welches zum Zwecke der Reinigung des Apparates bestiegen werden kann, werden die Kartoffeln — auf obigen Maischraum ca. 50 bis 60 Centner — in den Apparat gefüllt und nach dem Verschliessen der Oeffnung durch directen Dampf, welcher durch eine Reihe von Ventilen an der tiefsten Stelle des Apparates gehörig vertheilt wird, erhitzt, bis die Temperatur in dem Apparat auf 137 bis 143 ° C. (2 bis 2$^1/_2$ Atmosphären Spannung) gestiegen ist. Alsdann wird ein Rührwerk, welches aus spiralförmig um eine Welle stehenden Messern besteht, zunächst durch Handbetrieb „angedreht", da dasselbe anfangs sehr schwer geht, darauf durch eine Riemscheibe und Transmission in schnelle Umdrehung versetzt und durch dasselbe die bei dem hohen Druck gedämpften Kartoffeln zerkleinert. Nach Beendigung dieser Operation, welche ungefähr 20 Minuten in Anspruch nimmt, wird durch Oeffnen eines Ventils der Dampf abgeblasen und damit ein Sinken der Temperatur auf ungefähr 106 ° C. bewirkt, eine Temperatur, welche aber noch die Wirksamkeit der in dem nun zuzusetzenden Malz enthaltenen Diastase zerstören würde. Es ist daher eine künstliche Abkühlung, welche bei dem eine geraume Zeit erfordernden Quetschen der Kartoffeln nach dem alten Verfahren durch die Berührung mit der Luft ohne äusseres Zuthun erfolgt, nothwendig. In dem Hollefreund'schen Apparate ist zu diesem Zwecke ein sehr sinnreiches Princip verwendet, nämlich das der Kälteerzeugung durch Verdampfen. Sobald der Druck in dem Maischkessel demjenigen der Atmosphäre gleich ist, wird das Ventil wieder geschlossen und es wird eine mit dem Apparate in Verbindung stehende Luftpumpe mit Condensator in Gang gesetzt, und hierdurch der Inhalt des Maischkessels zum Sieden und zum Verdampfen von Wasser gebracht — die zur Ueberführung des tropfbar flüssigen Wassers in Dampfform nothwendige Wärme wird hierbei der Maische entzogen und letztere schnell abgekühlt — es macht keine Schwierigkeiten, durch eine einigermaassen kräftige Luftpumpe die Temperatur in 15 Minuten von 106° C. auf die Maischtemperatur von 65° C. zu erniedrigen. Die in dem Hollefreund'schen Apparate nun vorhandene Luftverdünnung wird dazu benutzt, um das in einem eisernen Einteigegefässe mit Wasser angerührte gequetschte Malz in den Apparat einzusaugen und hierdurch

die Verzuckerung, welche sich übrigens nach der Vorbereitung der Kartoffeln durch die gespannten Dämpfe in unglaublich kurzer Zeit vollzieht, zu bewirken.

Der weitere Verlauf der Operation mit dem Hollefreund'schen Apparate gestaltet sich, nachdem die Maische entweder durch den als Montejus wirkenden Hollefreund'schen Apparat selbst, oder durch einen besondern Montejus, oder endlich durch eine Maischpumpe auf die Kühlvorrichtung zur Abkühlung von Maischtemperatur auf Gährtemperatur geschafft ist, genau ebenso, wie bei dem alten Verfahren.

Der Bohm'sche Apparat gleicht dem Aeusseren nach dem Hollefreund'schen Apparat fast vollkommen und besteht demnach ebenfalls aus einem kesselartigen Gefässe, in welchem das Dämpfen der Kartoffeln bewirkt wird; der Eintritt des Dampfes geschieht, um denselben mehr zu vertheilen, nicht allein von unten, sondern auch von den Seiten des Apparates durch Ventile, welche etwa in halber Höhe der den Apparat erfüllenden Kartoffeln angebracht sind.

Abweichend von dem Hollefreund'schen Apparate ist die Rühr- und Kühlvorrichtung. Bohm's Apparat arbeitet nämlich ohne Luftpumpe und bewirkt die Abkühlung der siedend heissen Maische durch eine Combination von Rühr- und Kühlvorrichtung.

Das Rührwerk des Bohm'schen Apparates besteht zu diesem Zwecke nicht aus Messern, wie dasjenige des Hollefreund'schen Apparates, sondern aus flachen cylindrischen 4 cm im Lichten hohen Gefässen von Eisenblech, welche an ihren Flächen messerartige Vorsprünge tragen, um die Kartoffeln durch die Umdrehungen des Rührwerkes zu zerreiben oder, besser gesagt, zu zerschleifen.

Die Cylinder von Eisenblech sind auf einer hohlen Axe derart angebracht, dass das Kühlwasser durch die Cylinder passiren und durch die ein Doppelrohr darstellende hohle Axe wieder austreten kann. Die Kühlung wird bei dem Bohm'schen Apparate auch noch dadurch befördert, dass aus einem System von fein durchlöcherten Röhren von aussen Wasser in feinen Strahlen auf den Apparat gespritzt wird.

Nach dem Abkühlen auf Maischtemperatur wird aus einem höher stehenden Malzeinteigegefässe mit Wasser angerührtes Malz in den Bohm'schen Apparat zur Verzuckerung eingelassen; nach Beendigung der Verzuckerung braucht aber die Maische den Apparat nicht zu verlassen, sondern wird durch fortgesetzte Circulation von kaltem Wasser in dem Rührwerke bis auf die passende Gährungstemperatur abgekühlt, um endlich direct in die Gährbottiche abgelassen zu werden.

Von dem Hollefreund'schen Apparate unterscheidet sich daher der Bohm'sche Apparat dadurch, dass die Maische von Anfang bis zu Ende der Operation in demselben verbleibt und nicht zum Zwecke der Abkühlung auf Gährungstemperatur aus demselben heraus auf ein Kühlschiff gebracht werden muss. Der Bohm'sche Apparat ist daher

nicht nur compendiöser als der Hollefreund'sche, sondern er hat auch den Vortheil der grösseren Reinlichkeit für sich, da bei demselben das Umfüllen der Maische in Montejus, Kühlapparate etc. vollkommen fortfällt, also ein jedes Zwischengefäss, welches immer durch Bildung von Milchsäure schädlich ist, vermieden wird.

Dafür hat allerdings der Bohm'sche Apparat den Nachtheil, dass in demselben täglich ein Mal weniger gemaischt werden kann, als in dem Hollefreund'schen, weil wegen des ungefähr eine Stunde in Anspruch nehmenden Kühlens auf Gährungstemperatur die Maische länger in diesem Apparate verweilen muss, während der Hollefreund'sche Apparat unmittelbar nach Beendigung der Verzuckerung zum neuen Gebrauch bereit ist. Man könnte allerdings diesen Uebelstand durch Anlage einer besonderen Kühlvorrichtung vermeiden, damit würde man aber den Vortheil, welchen der Bohm'sche Apparat durch grössere Reinlichkeit vor dem Hollefreund'schen Apparate besitzt, darangeben. Der Wasserverbrauch des Bohm'schen Apparates ist keineswegs sehr hoch und beträgt für die Kühlung von 1 Liter Maischraum

von Siedehitze auf Maischtemperatur $^1/_2$ Liter Wasser von 11 bis 14° C.
von Maischtemperatur auf Gährtemperatur 2 „ „ „ „ „ „ „

Beim Hollefreund'schen Apparate gebraucht der Condensator allein ungefähr $^3/_4$ Liter Wasser pr. Liter Maischraum.

Am einfachsten und ohne grosse Kosten ausführbar hat Henze das Princip des Zerkleinerns der Kartoffeln durch Dampfdruck modificirt. Der Henze'sche Apparat besteht aus einem einfachen eisernen stehenden Dampffass mit conischem Boden, ohne jedes Rührwerk. Nachdem die Kartoffeln ebenso wie in Hollefreund's oder Bohm's Apparate gehörig gedämpft worden, öffnet man einen Hahn, welcher an einem ca. 10 cm weiten, an der tiefsten Stelle des Dämpfers angebrachten Abflussrohr befindlich ist und anstatt einer runden Durchbohrung eine schlitzförmige Oeffnung besitzt, und es wird ohne jede mechanische Vorrichtung, ohne jeden Zerkleinerungsapparat die gedämpfte Kartoffelmasse als ein fein zerstäubter, gleichmässiger Brei aus dem Dampffass herausgetrieben.

Das Ausblaserohr des Henze'schen Dämpfers mündet in einen Vormaischbottich, welcher mit Wasserkühlung versehen sein muss, um die Kartoffelmasse auf Maischtemperatur abzukühlen. Durch successiven Malzzusatz, Zublasen von Kartoffelmasse und fortwährendes Kühlen verhindert man alsdann, dass die Temperatur wiederum eine für die Wirksamkeit des Malzes gefährliche Höhe erreiche.

Der Henze'sche Apparat ist ohne Zweifel ein sehr wesentlicher Fortschritt gegen das alte Verfahren, obgleich grosse Vorsicht bei Regulirung der Temperatur während des Ausblasens in den Vormaischbottich nothwendig ist; seine Einfachheit in der Herstellung und der

Umstand, dass eine Brennerei bei Einführung dieses Apparates einer durchgreifenden Aenderung nicht bedarf, haben demselben in vielen Brennereien Eingang verschafft. Eleganter und sicherer ist freilich das Arbeiten mit dem Hollefreund'schen und namentlich mit dem Bohm'schen Apparate, welche durch grössere Compendiosität und durch bessere Ausschliessung äusserer störender Einflüsse einen grossen Vorzug vor dem Henze'schen Apparate besitzen, aber auch das muss rückhaltlos anerkannt werden, dass der Henze'sche Apparat mit geringen Mitteln Vortreffliches leistet. Wie stellen sich nun aber die Erträge an Alkohol, welche man bei Anwendung der neuen Apparate gegenüber dem alten Verfahren erhält?

Bei Einführung des mit vieler Reclame in Scene gesetzten Hollefreund'schen Verfahrens war nämlich eine um 25 Procent gegen das alte Verfahren bessere Ausnutzung der Maischmaterialien in Aussicht gestellt. Diese zu hoch gespannten Erwartungen sind jedoch auf ein ziemlich bescheidenes Maass zurückgeführt worden.

Allerdings ist die Vorbereitung der Kartoffeln und die Zerkleinerung ihrer Zellenmasse, ebenso wie die „Aufschliessung" der Stärke, eine schon durch die mikroskopische Beobachtung sichtbar bessere, wie bei dem alten Verfahren. Denn während der aus Stärkemehl bestehende Zellinhalt der nach altem Verfahren gedämpften Kartoffeln zwar vollkommen aufgequollen, die einzelnen Zellen mit ihren Membranen aber vollkommen unverletzt und durch Auflösung der Intercellularsubstanz in ihrem Zusammenhange nur gelockert erscheinen, stellt sich die nach den neuen Verfahren, und zwar gleichgültig, ob nach Bohm, Hollefreund und Henze, bearbeitete Kartoffelmasse als ein vollständig desorganisirtes Trümmerwerk von allerfeinster Vertheilung, in welchem die Stärke, nicht mehr durch eine Membran geschützt, den Angriffen der Diastase direct ausgesetzt ist, dar. Daher ist es denn auch erklärlich, dass der Verzuckerungsprocess, welchen man nach dem alten Verfahren auf 2 bis 3 Stunden ausdehnte, nach dem neuen Verfahren mit $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde zu beenden ist.

Ueber die Verhältnisse der Aufschliessung des Stärkemehls mögen folgende Zahlen Auskunft geben: Maischen, welche nach dem alten Verfahren bereitet waren, enthielten an unaufgeschlossener Stärke in Procenten der eingemaischten Kartoffelstärke:

Gute Maische	5·22	p. C.
Mittlere	7·98	„
Schlechte	12·13	„
im Mittel	8·44	p. C.

Hollefreund'sche Maische, Campagne	1872/73	2·46	p. C.	[1]
„	1873/74	3·73	„	[2]
	Mittel	3·10	p. C.	
Bohm'sche Maische, Campagne 1873/74 . .		3·85	„	[3]
Henze'sche Maische, „ „ . .		4·48	„	[4]

Demnach würde eine bessere Ausnutzung der Stärke um ungefähr 5 p. C. durch die neuen Verfahren erreicht werden.

Etwas günstiger stellen sich die Verhältnisse für die drei neuen Verfahren ausserdem noch dadurch, dass durch die bessere Zerkleinerung der Kartoffeln dünnflüssigere Maischen resultiren, in welchen die Gährung vollständiger verläuft.

Es bleiben z. B. unvergohren:

Maischen nach dem alten Verfahren	3·92	p. C.	Zucker
„ „ „ Hollefreund'schen Verfahren	1·39	„	„
„ „ „ Bohm'schen Verfahren . . .	1·29	„	„
„ „ „ Henze'schen Verfahren . .	1·51	„	„
Mittel der neuen Verfahren	1·40	p. C.	Zucker

Hierdurch steigert sich die nach den neuen Verfahren zu erwartende Mehrausbeute, wenn man die bessere Aufschliessung der Stärke hinzunimmt, auf ungefähr 10 p. C., und diese Zahl stimmt mit den Beobachtungen der Praxis vollkommen überein, so dass man auszusprechen berechtigt ist: Es wird durch die neuen Verfahren eine um 10 p.C. gegen das alte Verfahren höhere Ausnutzung der Maischmaterialien ermöglicht, die vor Erprobung der Verfahren von den Erfindern des Hollefreund'schen Verfahrens in Aussicht gestellte Mehrausbeute von 25 p.C. ist jedoch in das Bereich der Fabel zu verweisen.

Ohne Frage ist jedoch die Einführung der Verfahren von Hollefreund, Bohm und Henze als der wesentlichste Fortschritt zu begrüssen, welchen die Spiritusfabrikation seit Einführung des Dampfbetriebes und der verbesserten Destillirapparate von Pistorius überhaupt gemacht hat.

Der zu erwartenden Mehrausbeute von 10 p. C. stehen indessen nicht unbedeutende Mehrausgaben gegenüber; so sind z. B. die Ausgaben für die Anschaffung der Apparate höher, als bei dem alten Verfahren, und ausserdem ist der Mehrverbrauch von Dampf und Kraft, welcher seinen Ausdruck in einem Mehrconsum von Kohlen findet, keineswegs unbedeutend und werden auf ungefähr 25 p. C. Mehrconsum von Kohlen gegenüber dem alten Verfahren geschätzt. Die Mehr-

[1]) Mittel aus 7 Versuchen. [2]) Mittel aus 7 Versuchen. [3]) Mittel aus 3 Versuchen. [4]) Mittel aus 5 Versuchen. Vgl. Märcker, Zeitschrift für Spiritusfabrikation 1874, 91.

kosten des Betriebes absorbiren daher unter allen Umständen, auch bei sehr billigen Kohlenpreisen, einen sehr erheblichen Betrag des Mehrertrages, und es befinden sich gewiss Diejenigen in einem gewaltigen Irrthume, welche glauben, durch die zu erwartende Mehrausbeute in einer, oder auch nur in zwei Campagnen, die Anschaffungskosten der theueren Apparate wiederzuerhalten.

Wenn man nun ein Urtheil darüber abgeben soll, welcher von den drei neuen Apparaten der empfehlenswertheste ist, so bezeichnet der Verfasser nach seiner Ueberzeugung für Verhältnisse, wo Ueberfluss an kaltem Wasser vorhanden ist, den Bohm'schen Apparat als den verhältnissmässig vollkommensten, weil durch denselben äussere störende Verhältnisse am besten ausgeschlossen werden. Wo es an Wasser fehlt, dürfte zur Anschaffung des Hollefreund'schen Apparates zu rathen sein, welcher gleichfalls in seinem Betriebe sehr befriedigende Resultate giebt. Endlich, wo man sich vor durchgreifenden Veränderungen scheut, soll man den Henze'schen einführen, dessen Verdienste oben gleichfalls genügend gewürdigt sind. Jedenfalls soll man aber mit Einführung eines der neuen Verfahren, welche nunmehr bereits durch dreijährige Praxis hinlänglich erprobt sind, nicht mehr länger warten, denn ein Fortschritt gegen das alte Verfahren ist jedes der neuen.

Ganz neu und durch die Praxis noch nicht genügend erprobt ist Ellenberger's Maischapparat [1]), welcher eine Modification des Henze'schen Verfahrens darstellt: Aus einem stehenden Dämpfer werden die Kartoffeln auf eine Reibe, welche in dem mit Wasserkühlung versehenen Vormaischbottich angebracht ist, ausgeblasen und dort in einen Brei von grösster Feinheit verwandelt. Durch dieselbe Reibe soll vorher das zum Verzuckern bestimmte Malz gleichfalls sehr fein vertheilt und hierdurch eine sehr bedeutende Malzersparniss ermöglicht werden. Wie sich die Praxis zu dieser Modification des Henze'schen Verfahrens stellen wird, bleibt abzuwarten; es ist nicht unmöglich, dass das Urtheil derselben günstig ausfällt, da für manche Verhältnisse die Vorrichtungen von Bohm, Hollefreund und Henze zu einer befriedigenden Zerkleinerung der Maischmaterialien nicht ausreichen. So z. B. hat die Erfahrung gelehrt, dass die von der Trockenfäule ergriffenen, in ihrem Stärkemehlgehalt jedoch vollkommen intacten Kartoffeln nach den oben genannten Verfahren nicht aufgeschlossen wurden, dagegen hat der Verfasser gezeigt, dass der Stärkemehlgehalt solcher Kartoffeln vollständig zur Lösung kommt, wenn die Kartoffeln vorher auf einer Reibevorrichtung (welche in dem betreffenden Falle einer Zuckerfabrik entlehnt war) zerrieben werden. Dass der Ellenberger'sche Apparat

[1]) Obiges ist bereits im Frühjahr 1875 geschrieben, inzwischen scheint sich der Ellenberger'sche Apparat bewährt zu haben.

solche Kartoffeln befriedigend verarbeiten wird, ist mit Sicherheit vorauszusagen.

Ebenso war bisher Mais in dem Henze'schen Apparate gar nicht, in dem Bohm'schen und Hollefreund'schen oft wenig befriedigend zu verarbeiten; der neueste Apparat nimmt für sich eine vorzügliche Verarbeitung des Maises in Anspruch. Jedoch darüber hat die Praxis zu entscheiden. Wie es mit der behaupteten Malzersparniss werden wird, ist noch nicht vorauszusagen, da zunächst zu erproben ist, ob die Hefe die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Malzes entbehren kann.

Vom landwirthschaftlichen Standpunkt mag endlich noch angeführt werden, dass die nach den neuen Verfahren resultirende Schlämpe, welche als Futtermittel verwendet wird, eine wesentlich andere Zusammensetzung besitzt, wie die nach dem alten Verfahren resultirende Schlämpe. Der Grund liegt einerseits darin, dass nach den neuen Verfahren wesentlich dünner eingemaischt wird und andererseits, dass durch bessere Aufschliessung und Vergährung grössere Mengen von Stärke in Alkohol verwandelt und somit stickstofffreie Nährstoffe der Schlämpe entzogen werden. Die Zusammenstellung zweier aus Kartoffeln von gleichem Stärkemehlgehalt (24 p.C.) bei den gebräuchlichen Methoden der Einmaischung resultirenden Schlämpen möge daher hier Platz finden.

100 Liter Schlämpe enthalten:

	nach den alten Verfahren	nach den neuen Verfahren
Trockensubstanz	9·07 Kilo	6·00 Kilo
Proteïnstoffe	1·63 „	1·30 „
Stickstofffreie Extractstoffe	5·54 „	3·17 „
Fett	0·27 „	0·22 „
Holzfaser	0·98 „	0·79 „
Mineralstoffe	0·66 „	0·53 „
N : Nfrei	1 : 3·8 „	1 : 2·9 „

2. Spiritusfabrikation aus Getreide.

Presshefefabrikation.

Die Spiritusfabrikation aus Roggen ist weit älter, wie diejenige aus Kartoffeln, welche letztere erst in diesem Jahrhundert ausgebildet worden ist. Die Spiritusfabrikation aus Kartoffeln hat jedoch diejenige aus Roggen weit überflügelt, weil von einer gleichen Fläche Landes viel grössere Mengen Spiritus bildenden Materials in Form von Kartoffeln gewonnen werden, als in Form von Körnern der Cerealien. In welchem Maasse dieses der Fall ist, kann aus einer von E. Thiel[1]) gegebenen Zusammenstellung ersehen werden.

[1]) Thiel, Fühling's neue landw. Zeitung 1869, 59.

Ein Hectare giebt folgenden Ertrag an Rohmaterialien zur Spiritusfabrikation in Kilogrammen:

	nach Otto	nach E. Kopp
Weizen	1400 bis 2000	2040 bis 2856
Roggen	960 bis 1920	1652 bis 2193
Gerste	1360 bis 1900	1958 bis 2610
Mais	2400 bis 4000	— —
Kartoffeln	14 000 bis 20 000	18 360 bis 24 480
Rüben	28 000 bis 40 000	— —

Hieraus Ertrag an:

	Stärkemehl		Alkohol in Literprocenten.	
	nach Otto	nach Siemens	Minimum	Maximum
Weizen .	980 bis 1500	1200 bis 1600	15 000	24 500
Roggen .	624 bis 1248	— —	9500	19 000
Gerste .	800 bis 1140	1400 bis 1600	12 000	24 500
Mais . .	1680 bis 2800	2400 bis 3000	25 500	45 000
Kartoffeln	2800 bis 4000	4000 bis 4800	42 500	72 500
Rüben .	3080 bis 4400[1])	3000 bis 3600	56 000	67 000

Hiernach sind Kartoffeln und Rüben als die eigentlichen Spirituspflanzen anzusehen, und es kann nicht Wunder nehmen, dass die Kornbrennerei immer mehr abnimmt, denn es ist Roggen nur bei besonders günstigen Conjuncturen auf Spiritus allein zu verarbeiten; dagegen ist Roggen zur Hefefabrikation bis jetzt noch nicht zu entbehren.

Fortschritte auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation aus Getreide sind daher kaum zu verzeichnen, abgesehen davon, dass alle Fortschritte, welche das Brennereigewerbe überhaupt gemacht hat, auch der Spiritusfabrikation aus Getreide zu Gute gekommen sind, soweit sich dieselben direct übertragen liessen.

Der Process der Presshefefabrikation aus Getreide ist gleichfalls derselbe geblieben, mit Ausnahme dessen, dass vollkommenere maschinelle Vorrichtungen zur Gewinnung und Trocknung der Presshefe Verwendung gefunden haben; so z. B. sind Centrifugen zum Ausschleudern der Hefe, anstatt der früher üblichen Pressbeutel und Pressvorrichtungen bereits länger in den grösseren Hefefabriken eingeführt. In neuester Zeit werden zu demselben Zwecke Filterpressen, wie dieselben zur Abscheidung des Scheideschlammes in der Zuckerfabrikation sich bewährt haben, in Vorschlag gebracht — ob mit Erfolg, ist in der Literatur noch nicht aufzufinden.

[1]) Zucker auf Stärkemehl berechnet.

3. Spiritusgewinnung aus Mais.

Mais wird in Ungarn seit längerer Zeit zur Spiritusfabrikation benutzt und in neuerer Zeit auch in Deutschland vielfach als Material für Spiritusgewinnung herangezogen, einerseits um den Betrieb, wenn nicht genügend Kartoffeln vorhanden sind, zu vergrössern, andererseits um in den Sommermonaten, in welchen Kartoffeln nicht mehr mit Vortheil zu verarbeiten sind, den Betrieb länger auszudehnen. Vom Standpunkt der Fütterungschemie ist übrigens das Brennen eines zweckmässigen Gemisches von Mais und Kartoffeln (auf 1 Thl. Maisstärke 2 Thle. Kartoffelstärke) sehr zu empfehlen, da der Mais mit seinem hohen Fettgehalt der Schlämpe gerade den Bestandtheil liefert, welcher in den Kartoffeln fehlt.

Der aus Mais resultirende Spiritus soll einen unangenehmen Geruch besitzen und sich zur Herstellung von Feinsprit sehr wenig eignen. Von Spiritus-Raffinateuren wird wenigstens behauptet, dass derselbe sehr schwer zu rectificiren sei, und es wird von Seiten derselben lebhaft gegen die Verwendung von Mais zur Spiritusfabrikation agitirt. Ob eine solche Agitation von Erfolg sein wird, oder ob die Interessen der Landwirthschaft die Verbesserung der Rectificationsapparate fordern werden, muss erst die Zukunft lehren.

Die in Italien neuerdings aufblühende Spiritusindustrie ist fast ausschliesslich auf die Verarbeitung von Mais angewiesen.

Der Mais ist ein Material, welches durch die Diastase des Malzes sehr schwer aufgeschlossen wird, da die Stärke desselben von sehr harter und dichter Structur ist; das Aufquellen und Lösen der Maisstärke wird ausserdem dadurch erschwert, dass neben der Stärke in dem Maiskorn gleichzeitig grosse Mengen von Fett, welche das Benetzen mit Wasser verhindern, vorkommen. Man muss sich daher ganz besondere Mühe geben, die Stärke durch vorhergehendes Zerkleinern und Schroten der Maiskörner möglichst blosszulegen. Die oberflächliche Betrachtung von Maismaischen lehrt, dass überall da, wo man nicht Sorgfalt genug auf die feine Vertheilung der Maiskörner legte, sich griessartige Körnchen von unaufgeschlossenem Mais in der verzuckerten Maische in grosser Menge vorfinden. In der Aufschliessung von Mais scheinen denn auch die sonst so vortrefflichen Apparate von Hollefreund und Bohm nicht das Erwünschte zu leisten. Vielleicht ist in dieser Beziehung von Ellenberger's Apparat Besseres zu erwarten. Wie sehr die Aufschliessung der Maiskörner noch im Argen liegt, kann man aus den Angaben über die Ausbeute an Spiritus bei Verarbeitung dieses Materials ersehen. Während nämlich aus 1 Kg Mais theoretisch circa 40 Liter-Procent Alkohol gewonnen werden könnten, giebt ein erfahrener Brennereitechniker — W. Schultze — an, dass aus Mais in

Ungarn 24 bis 25 Liter-Procent, bei Anwendung der schwefligen Säure aber 28 bis 30 Liter-Procent Alkohol in Wirklichkeit gewonnen werden.

Wie aus vorstehender Angabe zu ersehen ist, hat man in der schwefligen Säure ein Mittel gefunden, die Stärke der Maiskörner etwas vollständiger aufzuschliessen, und man hat empfohlen, den Mais mit einer verdünnten schwefligen Säure 24 Stunden einzuweichen, welche auf 100 Kg Mais ungefähr 150 bis 200 g wasserfreier schwefliger Säure enthält.

Die schweflige Säure kann entweder als käufliches schwefligsaures Natrium unter gleichzeitigem Zusatz von Schwefelsäure, um die schweflige Säure frei zu machen, dem Quellungswasser zugesetzt werden, oder dieselbe wird in besonderen Apparaten durch Verbrennen von Schwefel zu diesem Zwecke erzeugt.

Ein derartiger Apparat ist z. B. von Hatschek[1]) construirt und besteht aus einer Verbrennungskammer für Schwefel mit Vorlagekammer zum Condensiren des unverbrannt überdestillirenden Schwefels; aus diesen Kammern gelangen die Dämpfe der schwefligen Säure in einen colonnenartigen Apparat und werden in demselben von Wasser, welches von oben durch eine Brause einströmt und durch eine Anzahl siebartiger Platten oder Drahtnetze feiner vertheilt wird, gelöst und vom Boden der Colonne durch ein nach oben gekrümmtes Rohr als wässerige schweflige Säure abgeleitet.

Der gewöhnlich übliche Apparat zur Darstellung der schwefligen Säure besteht übrigens aus Retorten, in welchen Holzkohle mit Schwefelsäure destillirt wird; indessen ist nicht zu leugnen, dass der Hatschek'sche Apparat sauberer und zweckentsprechender ist.

Es ist nicht rathsam, ein Uebermaass von schwefliger Säure beim Verarbeiten von Mais zuzusetzen, da in solchem Falle einerseits die Gährung gestört werden, wie auch andererseits der Spiritus einen Geschmack nach schwefliger Säure annehmen kann.

In Italien wird, namentlich in den südlichen Provinzen, Mais nicht mit Malz, sondern mit Schwefelsäure verzuckert. Die für dieses Verfahren gebräuchlichen Apparate bestehen aus kupfernen Digerirgefässen, in welchen das Maisschrot mit 10procentiger Schwefelsäure bei einem Drucke von 2 Atmosphären behandelt wird. Die Schwefelsäure wird alsdann auf einem Kühlschiffe mit Kalkmilch neutralisirt und die resultirende Maische wie gewöhnlich vergohren. Die Erfolge dieses Verfahrens sind jedoch so mangelhaft, die Abnutzung der Apparate so gross, dass man, wo es mit den klimatischen Verhältnissen irgend vereinbar ist, die Spiritusfabriken für Malzverzuckerung einrichtet. Es mag hier bemerkt werden, dass die Spiritusfabrikation in Italien

[1]) Hatschek, Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 246.

nicht landwirthschaftliches Nebengewerbe, sondern eine selbstständige Grossindustrie ist.

4. Spiritusgewinnung aus zuckerhaltigen Materialien.

Von zuckerhaltigen Materialien sind es nur die Zuckerrüben und die bei der Zuckerfabrikation bleibenden nicht krystallisirenden Rückstände (Melasse-Syrup), welche hier in Betracht kommen.

Ueber die Verarbeitung von Zuckerrüben ist wenig zu bemerken, da die in Preussen und den meisten deutschen Staaten bestehende Maischraumsteuer die Verarbeitung von Zuckerrüben unmöglich macht. Eine lohnende Verarbeitung von Materialien ist nämlich bei der bestehenden Maischraumsteuer nur möglich, wenn aus 100 Vol. Maischraum wenigstens 8 Vol. absoluter Alkohol gezogen werden; da nun Zuckerrüben durchschnittlich nicht mehr als 12 p. C. Zucker enthalten, die zuckerreicheren Rüben aber mit grösserem Gewinn direct auf Zucker verarbeitet werden, so dass für den Brennereibetrieb nur die zuckerärmeren Rüben überbleiben, und da endlich concentrirter Rübensaft wegen der schleimigen Beschaffenheit der aus demselben resultirenden Maische nicht zu verarbeiten ist, so werden aus Zuckerrüben nicht mehr als 3 bis 4 p. C. Alkohol gezogen; als überhaupt erreichbares Maximum des Ertrages werden 4 bis 4$^1/_2$ p. C. angegeben, während aus concentrirter Kartoffelmaische 8 bis 9, ja selbst 10 p. C. Alkohol gezogen werden können. Weil demnach auf die gleiche Alkoholmenge aus Zuckerrüben eine über doppelt so hohe Steuer kommt, als auf die aus Kartoffeln, verbietet sich die Rübenbrennerei in den Staaten, welche an der Maischraumsteuer festhalten, von selbst.

In Süddeutschland sind die Steuerverhältnisse anders, indem dort nicht vom Maischraum, sondern von dem Malz bei der Brennerei Steuer erhoben wird; da nun die Rübenbrennereien gar kein Malz gebrauchen, so arbeiten dieselben ohne jede Besteuerung; und trotzdem können die Rübenbrennereien nicht mit Erfolg bestehen, wenigstens nicht bei ausschliesslicher Verwendung von Rüben; die wenigen Brennereien, welche noch Rüben verarbeiten, maischen wenigstens $^1/_3$ Kartoffeln neben den Rüben.

Auch in Oesterreich-Ungarn sind nach Einführung des Pauschalirungs-Steuersystems zahlreiche Rübenbrennereien entstanden, dieselben haben aber nach kurzer Zeit ihren Betrieb entweder eingestellt oder für die Verarbeitung von Kartoffeln, Mais oder Melasse einrichten müssen. In welchem Maasse daher die Befürchtung der Kartoffelspiritus-Fabrikanten gerechtfertigt ist, dass mit Einführung einer Fabrikatsteuer zahlreiche Rübenbrennereien in Gegenden, welche augenblicklich für die Spiritusfabrikation gar nicht in Betracht kommen, errichtet werden und

damit den bisherigen Brennereien eine schwer zu besiegende Concurrenz erwachsen würde, mag dahingestellt bleiben. In Frankreich soll das Verfahren der Rübenbrennerei verbreiteter sein und sehr prosperiren.

Der Ausbildung des Verfahrens der Rübenbrennerei haben sich in Deutschland L. Siemens (Hohenheim), in Frankreich Champonnois mit Vorliebe und grossem Geschick gewidmet.

Nach Siemens werden die gewaschenen Rüben durch eine horizontal liegende Scheibe mit glatten Messern in schmale Scheiben zerschnitten. Diese Scheiben unterwirft nun Siemens (Unterschied von dem Champonnois'schen Verfahren) einem Abwelkungsprocesse, bevor die eigentliche Extraction erfolgt. Die Rüben werden hierzu in Netze von Bindfaden gebracht und in einer flachen runden Abwelkpfanne unter Zusatz von Schwefelsäure auf 85° C. erwärmt. Die Schnitzel verlieren hierbei alle Elasticität und lassen sich mit Wasser leicht extrahiren. Das Erhitzen in den Abwelkpfannen erfolgt entweder durch directes Feuer oder durch eine geschlossene Dampfschlange; Einleiten von Dampf ist unthunlich, da der Rübensaft ohnehin verdünnt genug wird. Die Rübenschnitzel, welche in den Bindfadennetzen verbleiben, werden sodann in die eigentlichen Extractionsgefässe gebracht und wandern hier von Gefäss zu Gefäss bis zur Extraction des Zuckers. Die Gährung des Rübensaftes wird durch Ueberfüllen eines Theiles des Inhaltes der gährenden Bottiche in die frisch angestellten continuirlich fortgepflanzt. Siemens will auf diese Weise einen Alkoholertrag bis 5 p. C. erhalten können.

Die Champonnois'sche Extraction unterscheidet sich von dem Siemens'schen Verfahren dadurch, dass zur Extraction heisse Schlämpe verwendet wird, welche in Bottichen mit Siebböden eine Stunde mit den mit Schwefelsäure besprengten Rübenschnitzeln in Berührung bleibt und nach dieser Zeit durch ein Uebersteigrohr in einen neuen Bottich mit frischen Schnitzeln transportirt wird u. s. w. Es geschieht also hier das Extrahiren durch Verdrängen in einer Batterie, nicht dadurch, dass die Schnitzel selbst, wie bei dem Siemens'schen Verfahren, von Extractionsgefäss zu Extractionsgefäss wandern.

Der Futterwerth der Rübenschnitzel des Brennereiverfahrens stellt sich demjenigen der Schnitzel des Diffusionsverfahrens bei der Zuckerfabrikation ungefähr gleich.

Spiritusgewinnung aus Melasse. Seit dem Aufblühen der Zuckerfabrikation hat die Verwerthung der 40 bis 50 p. C. gährungsfähige Stoffe enthaltenden Melasse immer mehr Eingang gefunden. Allerdings ist der aus der Melasse resultirende Spiritus mit einem penetranten Geruche und Geschmacke behaftet, und aus diesem Grunde nur zu einem niedrigeren Preise zu verwerthen wie der Kartoffel-

spiritus; vom landwirthschaftlichen Standpunkte bietet jedoch das Verfahren, die Melasse zu verbrennen, weil dasselbe der Wirthschaft die in der Melasse enthaltenen Kalisalze und Stickstoffverbindungen, welche früher beim Verkaufe der Melasse ausgeführt wurden, als werthvolles Düngmaterial erhält, so viel Vortheile, dass alljährlich neben den Zuckerfabriken zahlreiche Melassebrennereien neu entstehen.

Das Verfahren der Verarbeitung von Melasse zu Spiritus ist ein sehr einfaches. Man hat nur nöthig, die Alkalinität der Melasse (Kali und Kalk), welche von dem Scheidungsprocess der Zuckerfabrikation herrührt, durch Zusatz von Schwefelsäure zu neutralisiren und dabei sowohl das Bleiben der alkalischen Reaction, wie auch einen grösseren Ueberschuss von Schwefelsäure oder Salzsäure, welche beide schädlich sind, zu vermeiden, um die Melasse sofort durch Zusatz von Hefe (fast ausschliesslich wird hierzu Hefe aus Roggenschrot oder Darrmalz verwendet) in Gährung zu versetzen.

Die Melassemaischen werden ebenso wie die Kartoffelmaischen mit einem Saccharometergehalt von 18 bis 20^0 angestellt, meistens aber bei einer höheren Temperatur 20 bis 25^0 C. Dieselben vergähren alsdann in derselben Zeit wie die Kartoffelmaischen und gestatten eine vorzügliche Ausnutzung des Gährraumes, da dieselben fast gar keines Steigraumes bedürfen.

Als Futtermittel ist reine Melasseschlämpe gar nicht zu verwerthen (wegen ihres hohen Salzgehaltes), dagegen wird sie im Gemenge mit Kartoffelschlämpe häufig verfüttert.

Woher die Eigenschaft mancher Melassen rührt, zur Gährung absolut untauglich zu sein oder auch schwerer zu vergähren wie andere, ist bis jetzt nicht genügend aufgeklärt, von mancher Seite wird dieses Verhalten einem Gehalt an Schwefelverbindungen zugeschrieben.

In Melassebrennereien, welche einen fabrikmässigen Betrieb haben, wird auch jetzt noch, trotz der in Folge des Aufblühens der Stassfurter Kaliindustrie niedrigen Kalipreise, aus der Melasseschlämpe Schlämpekohle zur Gewinnung von kohlensaurem Kalium dargestellt.

5. Spiritusgewinnung aus sonstigen Materialien.

Ausser den im Vorstehenden besprochenen Materialien finden andere Materialien nur in zurücktretender Menge Anwendung für die Spiritusfabrikation. Der Vollständigkeit halber mögen jedoch folgende Angaben hier aufgeführt werden:

Topinamburs (*Helianthus tuberosus*) sind bereits vielfach zur Spiritusfabrikation empfohlen, da dieselben neben 1·5 bis 2·5 p. C. Inulin 14 bis 15 p. C. Traubenzucker enthalten. Die Resultate der Versuche

über die erhaltenen Alkoholerträge sind jedoch sehr widersprechend. Balling will nur 5, Payen aber 9 p.C. Alkohol aus Topinamburmaischen erhalten haben. Wahrscheinlich sind diese Differenzen wohl in der Verschiedenheit des Materials begründet.

Mohrrüben (namentlich die Riesenmöhre), ferner der Saft von Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*) und von Mais sind kaum so zuckerhaltig, dass die Verarbeitung derselben lohnte, ausserdem soll der resultirende Spiritus einen sehr unangenehmen Geschmack besitzen.

Als Curiosum mag noch erwähnt werden, dass die Beeren des Erdbeerbaumes (*Arbutus Unedo*) in Italien, ferner Haferstroh (nach dem Kochen mit Schwefelsäure) und endlich Aepfelmark (Rückstand von der Ciderbereitung) zur Alkoholgewinnung empfohlen werden.

Versuchsweise sind auch Kastanien (*Aesculus hippocastanum*) zur Alkoholbereitung herangezogen worden; 100 Kg Kastanien gaben hierbei nach dem Kochen mit Schwefelsäure den nicht unbeträchtlichen Ertrag von 633 Literprocent Alkohol.

Die Alkoholgewinnung aus Holz ist bereits 1854 von Arnould, Tribouillet und Melsens vorgeschlagen worden, indem die Cellulose des Holzes durch Kochen mit Schwefelsäure in Zucker übergeführt und der entstandene Zucker nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure mittelst Kalkmilch durch Hefezusatz vergohren werden soll. Dieses Verfahren hat jedoch wenig Aussicht auf Erfolg, da die Ueberführung der Holzfaser in Zucker selbst unter Anwendung von geschlossenen Gefässen sich sehr schwierig vollzieht und lange Zeit in Anspruch nimmt, daher sehr theuer zu stehen kommt. Mehr Aussicht auf Erfolg hat vielleicht ein von Payen 1867 begutachtetes Verfahren, nach welchem der Zucker aus der Holzfaser nur als Nebenproduct beim Digeriren von Holz mit Salzsäure, um eine Papiermasse zu gewinnen, erhalten werden soll. Die Salzsäure soll hierauf mittelst Kalkmilch neutralisirt werden; das entstehende Chlorcalcium soll der Gährung nicht schaden. Wenn es sich bestätigt, dass bei dieser Darstellung der Papiermasse auf 100 Thle. Holz 20 bis 21 Thle. Zucker gewonnen werden, so wäre allerdings das Verfahren beachtenswerth.

Spiritus aus Abfällen der Färberei mit Krapp wird zuweilen gewonnen (dem Referenten ist ein solches Etablissement in der Nähe von Castellamare bei Neapel bekannt). Die Färberlaugen werden bei mässiger Temperatur sich selbst überlassen und es soll die Alkoholbildung ohne Mitwirkung eines organisirten Wesens durch das in dem Krapp enthaltene Ferment (Erythrozym) vor sich gehen. Der Krappspiritus ist von so üblem Geruche, dass er als Genussmittel nicht zu verwenden ist.

Alkoholgewinnung aus Flechten. Von Stenberg[1]) ist für Schweden die Darstellung von Alkohol aus „Rennthiermoos" empfohlen, welche für die dortigen armen Gegenden als ein willkommener Industriezweig begrüsst wird.

Das Rennthiermoos enthält ausser ziemlich bedeutenden Mengen von Stärke (Moosstärke—Lichenin) eine Cellulose (Amylocellulose), welche durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Zucker übergeführt werden kann. Nach einer Analyse von A. Müller enthielt z. B. ein Rennthiermoos 72·1 p. C. Kohlehydrate, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in gährungsfähigen Zucker überzuführen waren. Stenberg benutzt zur Invertirung eine Salzsäure von 1·165 Volumgewicht und wendet auf 10 Thle. Moos 1 Thl. Salzsäure an. Nach der Invertirung wird die freie Säure durch kohlensaures Calcium neutralisirt und die Zuckerlösung, welche allerdings keine höhere Concentration als 5° Saccharometer haben darf, mit Hefe angestellt. Von der erhaltenen Zuckerlösung sollen 70 bis 80 p. C. in Alkohol übergeführt werden. Die Schlämpe soll als Futtermittel, besonders, wenn zum Neutralisiren der Salzsäure kohlensaures Natrium anstatt des kohlensauren Calciums verwendet wird, sehr geschätzt sein.

Endlich sind sogar Steinkohlen zur Spiritusgewinnung mittelst des durch Destillation entstehenden Aethylengases (C_2H_4) empfohlen. Dasselbe bildet allerdings, wenn man dasselbe in Schwefelsäure leitet und die entstandene Verbindung mit Wasser zersetzt, Alkohol; aber die aus den Steinkohlen zu gewinnende Aethylengasmenge ist zu gering, um ein solches Verfahren lohnend erscheinen zu lassen. Vorläufig braucht daher die Landwirthschaft vor dieser Concurrenz keine Besorgniss zu haben.

Fortschritte der einzelnen Processe der Spiritusfabrikation.

I. Maischung.

Durch die Maischraumsteuer in Preussen und den meisten deutschen Staaten hat das Verfahren der Maischung das Bestreben verfolgen müssen, in einem gegebenen Gährraum möglichst viel Alkohol zu erzeugen, ohne dabei eine stattfindende Materialverschwendung vermeiden zu können. Man hat daher das Verfahren der „Dickmaischung" eingeführt, nach welchem man auf 100 l Maischraum 75 bis 80 Kg Kartoffeln und darüber verwendet, während nach dem älteren Verfah-

[1]) Stenberg, Journ. f. prakt. Chem. CVI, 416.

ren der Dünnmaischung auf den gleichen Maischraum nur 35 bis 40 Kg Kartoffeln kamen.

Die Dickmaischen mit einem Zuckergehalte von 18 bis 20 p. C. und darüber erfordern, um befriedigend vergähren zu können, eine sehr sorgfältige Vorbereitung und Zerkleinerung der Maischmaterialien, sowie eine eigenthümliche Construction der Destillirapparate und endlich vor Allem, eine sorgfältige und eigenartige Bereitung der Hefe, so dass dieses Verfahren in vielen Richtungen zur Construction neuer Apparate und vor Allem zur allgemeinen Anwendung der Dampfkraft als Motor in der Brennerei geführt hat.

Man kann demnach dem Verfahren der Dickmaischung (oder ebensowohl der Maischraumsteuer) gewisse Segnungen für den Fortschritt des Brennereigewerbes nicht absprechen, wenngleich die Ausnutzung der Maischmaterialien nach diesem Verfahren eine verhältnissmässig schlechtere ist, als nach dem Verfahren der Dünnmaischung.

Von Verbesserungen einzelner zur Maischung dienender Apparate (abgesehen von den bei der Verarbeitung der Kartoffeln bereits beschriebenen Apparaten von Hollefreund, Bohm und Henze) ist anzuführen, dass die Dampffässer zum Dämpfen der Kartoffeln neuerdings immer mehr von Eisen construirt werden, dass man auf die Construction der Quetschwalzen zum Zerkleinern der Kartoffeln grössere Sorgfalt verwendet; dass man bestrebt ist, dem Rührwerke in dem Vormaischbottich eine möglichst energische Wirkung zu verschaffen etc. — alle diese Einrichtungen sind jedoch durch die oben genannten Apparate derart in den Hintergrund gedrängt, dass in wenigen Jahren kaum noch eine Brennerei nach dem alten Verfahren existiren dürfte.

Endlich verdient hier hervorgehoben zu werden, dass die Vorrichtungen zum Zerkleinern des Malzes fast durchgehends noch sehr mangelhaft sind und der Verbesserung dringend bedürfen. Der Vortheil, welchen eine vollkommen feine Vertheilung des Malzes bietet, ist zu augenfällig, um eine Verbesserung der betreffenden Vorrichtungen nicht dringend wünschenswerth erscheinen zu lassen. Angestrebt wird dieselbe in neuester Zeit durch die Construction von Walzen mit prismatischen Vorsprüngen, durch eigenthümliche Modification der Grösse und der Umdrehungsgeschwindigkeit bei glatten Walzen, durch die Construction von Mühlen, durch die Einrichtung von Rühr- oder Schlagwerken in den zum Einteigen des Malzes bestimmten Gefässen — ohne dass jedoch bis jetzt eine dieser Einrichtungen Vollkommenes geleistet hätte.

II. Vorrichtungen zum Kühlen der Maische.

In den älteren Brennereien war zu diesem Zwecke ein flaches kastenförmiges Kühlschiff von Holz gebräuchlich, in welchem die Maische

durch Handarbeit mit Krücken umgerührt und durch Luftzutritt abgekühlt wurde. Als sodann nach Einführung des Verfahrens der Dickmaischung schwerer zu kühlende Maischen resultirten, construirte man das Kühlschiff aus Metall und gab demselben eine kreisförmige Form, um die Anwendung eines rotirenden, mechanischen Rührwerkes zu ermöglichen. Anfangs verwendete man als Metall vornehmlich Kupfer, neuerdings fast ausschliesslich das billigere Eisen. Um der Maische grössere Mengen kühlende Luft zuzuführen verbindet man das Rührwerk mit Windflügeln oder bläst einen starken Luftstrom durch Ventilatoren über die Oberfläche der Maische.

Weniger Eingang haben die Kühlvorrichtungen von C. Siemens (Hohenheim) und L. Siemens gefunden. Der Kühlapparat von C. Siemens besteht aus einem kastenartigen, übrigens sehr compendiösen Gefässe aus Eisenblech, in welchem die Maische auf geneigten Ebenen herabfliesst und durch einen ihr entgegenkommenden Luftstrom, welchem man im Sommer durch Eis eine niedrige Temperatur geben kann, abgekühlt wird.

Sehr sinnreich verdient der Apparat von L. Siemens genannt zu werden. Derselbe, unter dem Namen Exhaustor bekannt, besteht aus einer Säule, welche aus mehreren übereinanderstehenden Abtheilungen gebildet wird. Die Maische fliesst in die oberste Abtheilung der Säule und fällt zunächst auf eine in dieser Abtheilung befindliche Scheibe, welche mit einer Geschwindigkeit von 600 bis 800 Umdrehungen in der Minute rotirt und hierdurch die Maische, verstäubt, an die Wand der Abtheilung schleudert. Dort sammelt sich dieselbe und fliesst durch eine trichterartige Verengung in die zweite genau ebenso construirte Abtheilung, wo sie wiederum auf eine Scheibe fällt, wieder zerstäubt wird und so successive die Abtheilungen des säulenförmigen Apparates durchfliesst. Während die Maische so in feinster Vertheilung den Apparat hinabsteigt, wird ihr durch einen im oberen Theile des Apparates angebrachten Exhaustor ein kräftiger Luftstrom entgegengesogen. Die Urtheile über die Wirksamkeit des Siemens'schen Exhaustors lauten sehr verschieden und häufig nicht gerade günstig für denselben — denn es wird einerseits angegeben, dass es im Sommer nicht möglich sei, eine ausreichende Kühlung zu erreichen und man häufig gezwungen sei, Maischen mit 25 bis 28^0 C. anzustellen, einer Temperatur, welche eine vollkommene Vergährung schon wesentlich beeinträchtige — und andererseits wird an dem Exhaustor getadelt, dass derselbe die Maische in eine schaumige Masse verwandele, welche in den Gährbottichen höchst unangenehm sei und ein vollständiges Anfüllen derselben unmöglich mache —, ob es endlich rationell ist, die Maische mit so grossen Luftmengen in Berührung zu bringen, mag gleichfalls dahingestellt bleiben.

Weit zweckmässiger haben sich die Kühlvorrichtungen, welche auf dem Princip des Liebig'schen Kühlers beruhen, erwiesen. Der bekannteste Apparat dieser Art ist der Nägeli'sche Röhrenkühler, welcher aus einem engeren inneren Rohre, in welchem die Maische abwärts, und einem weiteren äusseren, in welchem das Kühlwasser aufwärts fliesst, besteht. Da zum Kühlen der Maische auf Gährtemperatur per Liter Maischraum $1^1/_4$ bis 2 l Kühlwasser erforderlich sind, so eignet sich allerdings eine solche Anlage nur für Brennereien, welche Ueberfluss an kaltem Wasser haben.

Dasselbe ist in noch höherem Maasse der Fall bei denjenigen Vorrichtungen, durch welche das Abkühlen der Maische in dem Vormaischbottich (System Hampel) erreicht werden soll; der Vormaischbottich wird zu diesem Zwecke aus Metall mit doppelten Wandungen hergestellt und mit einem, kaltes Wasser führenden, Rührwerke versehen. Bei dem Henze'schen Apparat ist übrigens ein solcher Vormaischbottich mit Wasserkühlung unbedingtes Erforderniss, um die mit hoher Temperatur aus dem Dämpfer kommende Kartoffelmasse zunächst auf Maischtemperatur abzukühlen.

III. Destillirapparate.

Der Apparat, welcher in Deutschland zur Destillation der Kartoffelmaischen als der geeigneteste durch die Praxis befunden wurde, ist der Pistorius'sche Beckenapparat, mit dem von Bollmann angegebenen säulenförmigen Arrangement der Blasen und des Vorwärmers; in neuester Zeit geht man jedoch allgemein zu dem Princip des continuirlichen Colonnenapparates über.

Die zur Destillation von dünneren Maischen von Savalle construirte Colonne ist für die Destillation von Dickmaischen durch Nöhring, Krause, Reimann, Nägeli, Römer und Andere modificirt worden und hat sich in den letzten Jahren in Brennereien mit grösserem Betriebe vollkommen bewährt.

Die Destillationscolonne (neben derselben enthält der Apparat auch eine Rectificationscolonne) besteht aus einem System von übereinandergestellten, flachen Blasen, in deren oberste die Maische einfliesst und von Blase zu Blase in continuirlichem Strome herabsteigt, während der Dampf, von unten einströmend, sich successive durch die in allen Blasen befindliche Maische hindurchdrängen muss und so ein Fortführen der Alkoholdämpfe bewirkt.

Die untere Blase (oder eigentlich nur Abtheilung der Destillationssäule) ist grösser als die übrigen (circa 63 cm, während die oberen eine Höhe von nur 21 cm haben) und dient dazu, durch directen Dampf die Maische, welche bereits sämmtliche obere Abtheilungen der Colonne

passirt hat und hier bereits durch den ihr entgegensteigenden Dampf zum grössten Theil entgeistet ist, vollkommen von Alkohol zu befreien. Zur besseren Vertheilung des Dampfes geschieht der Eintritt desselben durch ein durchlöchertes, ringförmig gebogenes Rohr.

Die entgeistete Schlämpe muss aus der untersten Abtheilung entweder durch einen Hahn oder ein Ventil abgelassen werden, zuweilen findet man übrigens auch selbstthätige Regulirvorrichtungen zum Ablassen der Schlämpe.

Aus der untersten Blase steigt der Dampf durch einen Rohrstutzen (13 cm hoch, 21 cm weit), der mit einer (29 cm weiten) Kappe, welche bis $2^1/_2$ cm auf den Boden der zweiten Blase herabreicht, versehen ist, in die zweite Blase, während die Maische aus dieser Blase durch ein 10 cm weites Uebersteigrohr, dessen Oeffnung 8 cm über dem Boden der zweiten Blase befindlich ist und unmittelbar über dem Boden der unteren Blase, oft sogar in einer Vertiefung derselben angebracht ist, in die untere Blase, also dem Strome des Dampfes entgegen heruntersteigt. Die Röhren zum Aufwärtsführen des Dampfes befinden sich in der Mitte, die Maischübersteigerohre an den entgegengesetzten Seiten von je zwei Blasen, so dass die Maische in jeder Blase einen möglichst weiten Weg zurückzulegen hat.

Der Dampf muss sich durch die 8 cm hohe Schicht in jeder Blase drängen und bewirkt eine schnelle und vollkommene Entgeistung, da sich der Strom von Dampf und Maische in entgegengesetzter Richtung bewegt, also stets frischer Dampf mit bereits annähernd alkoholfreier Maische in Berührung kommt.

Auf der Destillationssäule des ursprünglichen Savalle'schen Colonnenapparates befand sich eine Rectificationssäule von ganz ähnlicher Einrichtung; dieselbe enthält gleichfalls ein System von übereinander gestellten flachen Blasen, welche durch Röhren mit einander communiciren, so dass die in der obersten Abtheilung condensirte Flüssigkeit, wenn dieselbe eine gewisse Höhe erreicht hat, durch einen Rohrstutzen in die nächstuntere Blase herabsteigt u. s. w., bis dieselbe aus der untersten Blase der Rectificationssäule in die oberste Blase der Destillationssäule gelangt. Der Dampf wird in der Rectificationssäule nicht durch Rohrstutzen oder Kappen, sondern durch die siebförmig durchlöcherten Bodenplatten der einzelnen Abtheilungen aufwärts geleitet, so dass die Flüssigkeit in den Blasen der Rectificationscolonne gewissermaassen von dem aufwärts strömenden Dampfe getragen wird.

Da der Colonnenapparat in der eben beschriebenen Form eine sehr bedeutende Höhe einnimmt, so setzt man häufig die Colonnen nicht auf einander, sondern neben einander und verhindert hierdurch gleichzeitig, dass der Lutter mit seinem übelriechenden Fuselölgehalte wieder in die Maische der Destillationssäule gelangt und von dort in die Schlämpe übergeht.

Die continuirlichen Apparate besitzen eine bedeutend grössere Leistungsfähigkeit wie die älteren Pistorius'schen Apparate und gestatten die Gewinnung eines höherprocentigen Alkohols; irrig ist aber der Glaube, dass durch dieselben mehr Alkohol gewonnen würde, denn zur vollkommenen Entgeistung der Maische waren auch die älteren Destillationsvorrichtungen ausreichend. Wenn in irgend einer Brennerei die Spiritusausbeute eine geringe ist, so darf dieselbe gewiss dem Apparate erst in letzter Linie zur Last gelegt werden.

Es würde zu weit führen, die zahlreichen Modificationen des Colonnenapparates, welche für den einen oder anderen Zweck ausgeführt sind, auch nur dem Namen nach anzuführen, da dieselben nur unwesentliche Abänderungen des oben beschriebenen Apparates bilden. Nur des Illges'schen Colonnenapparates mag hier noch gedacht werden, welcher, zwar noch nicht hinreichend erprobt, sich aber durch sinnreiche Construction sehr empfiehlt. Inwiefern der Vorwurf, dass die zahlreichen Regulir- und Nachflussvorrichtungen denselben zu complicirt machten, gerechtfertigt ist, muss erst die Erfahrung lehren.

Auf einem von den Colonnenapparaten abweichenden Princip beruht der von C. Siemens construirte continuirliche Apparat. Derselbe ähnelt dem L. Siemens'schen Exhaustor-Maischkühler. Die Maische, welche entgeistet werden soll, fällt auf rotirende Scheiben in einem Säulenapparat und wird durch den von unten aufsteigenden Dampf entgeistet. Der zur Destillation dienende Dampf setzt bei seinem Eintritt in die Säule mittelst einer Dampfturbine die Scheiben, welche die herabfliessende Maische zu verstäuben haben, in Rotation. Erfahrungen über den Siemens'schen Apparat liegen bis jetzt nur sehr wenige vor; in Cuba sollen drei derartige Apparate mit grossem Erfolge zur Destillation von Zuckerrohrmelasse-Maischen dienen, und bei einem sehr geringen Brennmaterialconsum ein sehr hochgradiges Destillat geben.

Als Material für Destillirapparate wurde früher ausschliesslich Kupfer verwendet, neuerdings fängt man an, dasselbe durch Eisen, namentlich bei den continuirlichen Colonnenapparaten, zu ersetzen. Zur Herstellung billiger Destillirapparate wird von C. Siemens Holz mit eisernen Böden und Decken empfohlen; in einzelnen Brennereien finden sich sogar Destillirapparate aus rechtwinklig an einander gereihten Sandsteinplatten (die besten derartigen Platten kommen aus dem Solling a. d. Weser); trotz ihres primitiven Aussehens haben sich diese Apparate in der Praxis sehr wohl bewährt.

Die Dephlegmirung der aus dem Pistorius'schen Apparat entweichenden Alkoholdämpfe geschah bisher durch grössere, mit Wasserkühlung versehene, linsenförmige Becken; bei den neueren Destillationsapparaten strebt man danach, compendiösere Apparate an die Stelle der Becken zu setzen.

So besteht z. B. der C. Siemens'sche Dephlegmator aus einem in einander gesetzten System von Ringen, daher auch der Name „Ringdephlegmator". Die Alkoholdämpfe haben in diesem Apparate successive mehrere Kammern zu passiren, deren Wände durch Wasser gekühlt werden. Als Hauptvortheile seines Apparates giebt Siemens an, dass die dephlegmirenden Flächen nicht horizontal, wie bei den Pistorius'schen Becken und anderen Dephlegmatoren, sondern vertical ständen und somit dem Ansetzen von Verunreinigungen weniger ausgesetzt seien, dass ferner der Apparat sehr compendiös und in Folge dessen in der Construction billiger und endlich dazu auch wirksamer sei, da die dephlegmirenden Flächen eine sehr erhebliche Grösse besässen.

An den continuirlichen Colonnenapparaten finden sich meistens Dephlegmatoren, welche durch ein System von engen kupfernen Röhren, in einem weiten mit Wasser gefüllten Gefäss, gebildet werden, die hier condensirte Flüssigkeit fliesst in die oberste Abtheilung der Rectificationscolonne, der nicht condensirte Dampf gelangt in die Kühlvorrichtung. Zuweilen hält man Condensatoren von einfacher cylindrischer Form, ohne Röhren, für ausreichend.

IV. Alkoholkühlapparate und sonstige Apparate.

Vielfach ist als Kühlapparat zur Verdichtung der Alkoholdämpfe die alte kupferne Kühlschlange in ihrem mächtigen Wasserfass beibehalten, neuere Brennereien wählen jedoch meistens compendiösere Apparate.

Als solche mögen hier angeführt werden: der Cylinder- oder sogenannte Patentkühler; derselbe besteht aus mehreren in einander gesetzten Cylindern, welche abwechselnd Alkoholdämpfe und Kühlwasser zu führen haben. Dieser Apparat ist so zweckentsprechend, dass neben demselben nur wenige andere Kühlvorrichtungen Eingang gefunden haben. Ferner mag hier genannt werden der Schwarz'sche Linsenkühler, aus drei in einander geschachtelten, linsenförmigen Becken bestehend; von den hierdurch entstehenden Hohlräumen führen der äussere und der innere Kühlwasser, während in dem mittleren Raume die Alkoholdämpfe condensirt werden. Endlich hat Siemens das Princip des Liebig'schen Kühlers adoptirt und verbessert, indem er dem inneren zum Condensiren der Alkoholdämpfe bestimmten Rohre eine ⊂⊃ geformte Einbiegung und damit eine grössere Kühlfläche giebt.

Zahlreiche Bestrebungen sind in den letzten zehn Jahren auf die Construction eines zuverlässigen Alkoholmessapparates gerichtet gewesen, vermittelst dessen es möglich wäre, nicht allein das Volumen des aus dem Kühlapparat fliessenden Alkohols zu messen, sondern

gleichzeitig auch den Procentgehalt an absolutem Alkohol festzustellen, so dass ein solcher Apparat die innerhalb einer bestimmten Zeit erhaltenen Literprocente an absolutem Alkohol angäbe.

Die Construction eines solchen Apparates ist eine brennende Tagesfrage geworden, da Seitens der deutschen Regierung die Absicht vorliegt, an Stelle der jetzt bestehenden Maischraumsteuer eine Fabrikatsteuer zu setzen.

Von den bisher vorgeschlagenen Controlapparaten sind als die relativ besten diejenigen von Albrecht in Königsberg und Nöggerath in Liegnitz zu nennen; vor Allem aber der von der deutschen Regierung vorgezogene und zur Einführung bestimmte Apparat von Siemens und Halske. Letzterer Apparat stellt eine Gasuhr, wie dieselbe zum Messen des Leuchtgases allgemein benutzt wird, dar und besitzt eine Vorrichtung, welche durch einen Schwimmer gleichzeitig die Gradstärke des durchfliessenden Alkohols anzeigt.

Ueber die Zuverlässigkeit des Siemens'schen Apparates lauten die Angaben sehr verschieden; von Seiten der Spiritusfabrikanten, welche in ihrer grossen Majorität überhaupt kein Heil für die Spiritusindustrie in der Einführung der Fabrikatsteuer sehen wollen, wird hier die Brauchbarkeit des volum-messenden Theiles des Apparates nicht in Frage gestellt, wohl aber diejenige des die Gradstärke des Alkohols feststellenden Theiles des Siemens'schen Apparates in Zweifel gezogen; andererseits wird von den für die Einführung der Fabrikatsteuer interessirten Stimmen die absolute Brauchbarkeit des ganzen Apparates behauptet.

Uebrigens dürfte diese Frage schnell zur Entscheidung kommen, da Russland vom 1. Januar 1874 ab sein Steuersystem für Spiritus auf Grund des Siemens'schen Controlapparates in eine Fabrikatsteuer umgewandelt hat.

Für Melassemaischen, welche zur Invertirung des Rohrzuckers mit Säure versetzt werden und welche in Folge dessen ein saures, die Metalltheile des Apparates angreifendes Destillat geben, soll vorläufig in Deutschland von der Einführung des Siemens'schen Apparates abgesehen werden. Es dürfte jedoch gewiss als möglich bezeichnet werden, den Apparat aus einem Metall (Platin resp. platinirtem Metall) herzustellen, welches den Angriffen der Säure widersteht.

Hiermit mag der Bericht über die Fortschritte der Spiritusfabrikation in dem letzten Jahrzehend geschlossen werden; wenn man zurückblickt, so kommt man zu dem Resultat, dass die Spiritusfabrikation nach einem längeren Stillstande gerade in den letzten Jahren in einem

lebhafteren Aufblühen und Fortschreiten begriffen ist. Wie sehr aber die Nothwendigkeit eines noch weiteren Fortschreitens immer mehr zur Ueberzeugung kommt, ist daraus zu ersehen, dass endlich die noch so sehr darniederliegende wissenschaftliche Erforschung der Vorgänge der Spiritusfabrikation durch die 1874 Seitens des Vereins deutscher Spiritusfabrikanten veranlasste Begründung einer chemischen Versuchsstation für Spiritusfabrikation zu Berlin angebahnt ist.

Die Auszeichnungen für Spiritus auf der Wiener Weltausstellung sind unter Gruppe IV „Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie" vermerkt.

Ueber Alkoholpräparate.

Von Dr. A. Bannow

in Berlin.

Die organische Chemie hat den in den letzten Decennien vielfach mit dauerndem Nutzen betretenen Weg, die in ihren Bereich fallenden Nebenproducte der Industrie weiter zu verarbeiten, mit Erfolg fortgesetzt. Wie die Abfälle der Gasanstalten, Theerschwelereien, Seifensiedereien, Zuckerfabriken etc. schon lange selbständigen Industriezweigen zur Grundlage dienen, so haben auch andere Nebenproducte organischer Natur das Streben nach weiterer Ausnutzung wach gerufen und erst in jüngster Zeit ist es zumal die Spiritusfabrikation gewesen, welche die Aufmerksamkeit der technischen Chemiker auf sich gelenkt hat. Nachdem seitens der wissenschaftlichen Chemiker durch zahlreiche, eingehende Untersuchungen das Terrain nach allen Seiten geebnet war, konnte man es unternehmen, auch die Nebenproducte der Spiritusfabrikation systematisch in grösserem Maasstabe zu verwerthen. Der erste Versuch dieser Art ist von dem Spiritusfabrikanten Hrn. Kahlbaum in Berlin ausgeführt worden, und trotz der kurzen Zeit seines Bestehens hat sich das Unternehmen als vollkommen lebensfähig erwiesen.

Der Rohspiritus, wie er von den zahlreichen kleineren Brennereien geliefert wird, enthält eine Reihe Beimengungen, deren Abscheidung die Aufgabe der Spritfabriken ist. Es resultiren bei der Aufarbeitung des Rohspiritus vorzugsweise zwei Producte, welche diese Beimengungen enthalten, und zwar der beim Beginn der Rectification auftretende Vorlauf, welcher im Wesentlichen aus Aldehyd besteht, und der nach dem Abtreiben des Alkohols mit Wasser übergehende Nachlauf, der als ein wechselndes Gemisch von Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol nebst geringen Mengen sehr hochsiedender Körper, wahrscheinlich Glyceriden, anzusehen ist.

Betrachten wir diese Producte in der Reihenfolge wie sie gewonnen werden, so lässt sich ihre weitere Verwerthung in Folgendem zusammenfassen.

Der Aldehyd des Vorlaufs verdankt seinen Ursprung wohl hauptsächlich dem Reinigungsverfahren des Rohspiritus. Bekanntlich passirt der auf etwa 50 p. C. verdünnte Alkohol eine Reihe eiserner Cylinder, welche mit frisch geglühter Holzkohle angefüllt sind. Die Kohle wirkt nicht nur mechanisch durch Absorption der Fuselöle, sondern auch chemisch mittelst des in ihr condensirten Sauerstoffs. Beim Betriebe bemerkt man, dass der kalt aufgegossene Spiritus sich schnell auf 30 bis 40^0 erwärmt, der in der Kohle verdichtete Sauerstoff verbrennt ausser riechenden ätherartigen Körpern einen beträchtlichen Theil des Alkohols und zwar vorzugsweise zu Aldehyd. Auch in dem Fall, dass ausser der Kohle, wie in den meisten Fabriken geschieht, noch andere Reinigungsmittel zur Anwendung gelangen, hat man es stets mit oxydirenden Substanzen, wie Chlorkalk, Chamäleon etc., zu thun, welche in demselben Sinne wie die Kohle wirken. Im Rohspiritus findet man keinen Aldehyd, während bei der Destillation des durch Kohle entfuselten Alkohols im Anfange grosse Mengen dieses Körpers auftreten.

Anders verhält es sich mit dem Nachlauf; die in demselben vorkommenden Körper, von denen Propyl-, Isobutyl- und mehrere isomere Amylalkohole mit Bestimmtheit nachgewiesen wurden, sind Spaltungsproducte des Zuckermoleculs, also bei der Gährung selbst entstanden. Ihre relativen Mengen waren bisher immer nur sehr annähernd, wie z. B. in der Arbeit von Pinner und Krämer [1]), bestimmbar. Dass man unter anderen den Propylalkohol stets nur in geringer Menge nachwies, hat seinen Grund darin, dass der grösste Theil sich in dem zwischen dem Alkohol und dem eigentlichen Nachlauf aufgefangenen sogenannten Nachlaufspiritus findet und so mit in diese, als unreiner Spiritus verkaufte Flüssigkeit übergeht. Will man daher den Propylalkohol als solchen verwerthen, so muss man die Rectification so modificiren, dass der letzte Theil dieses Spiritus für sich gesammelt wird; es gelingt dann beträchtliche Mengen Propylalkohol daraus abzuscheiden. Thatsache ist ferner, dass die bei der Gährung auftretenden Mengen höherer Alkohole gegen Ende der Brennperiode zunehmen, dass also beim Aufbewahren der Kartoffeln das Stärkemehl derselben eine gewisse Umwandlung erleidet, wodurch ein grösserer Bruchtheil sich nicht mehr im Sinne der Formel

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$$

spaltet. (Vergleiche auch den Aufsatz über Spiritusfabrikation von Dr. M. Märcker, Bd. II, S. 211 dieses Berichtes.)

Da die Reindarstellung des Spiritus in einem besonderen Artikel dieses Werkes behandelt wird, so können wir uns hier auf die Gewinnung der Nebenproducte beschränken.

Die Aufarbeitung des Vorlaufs geschieht in geeigneten Fractions-

[1]) Ber. chem. Ges. 1869, 401; 1870, 75.

apparaten, deren Construction im Wesentlichen dem Vorbilde der Savalle'schen Colonne angepasst ist, natürlich mit den nöthigen Modificationen, welche durch die sehr verschiedenen Siedepunkte der verarbeiteten Flüssigkeiten bedingt werden. Der mit Hilfe dieser Colonnen durch mehrfache Fractionirung gewonnene Aldehyd ist von solcher Reinheit, dass es schwer sein würde, denselben auf einem anderen Wege in dieser Menge und Concentration herzustellen. Er findet in verschiedenen Zweigen der chemischen Industrie Verwendung, so z. B. in den Färbereien, wo das Aldehydgrün noch immer nicht ganz durch das Methylgrün verdrängt worden ist. Das in jüngster Zeit für medicinische Zwecke sehr in Aufnahme gekommene sogenannte Crotonchloral — welches nach neueren Untersuchungen bekanntlich Butylchloral ist — ist ebenso das Product der Einwirkung von Chlor auf den Aldehyd und gerade hierzu würde man auf andere Weise diesen Körper kaum in genügender Menge und Reinheit schaffen können.

Was den Nachlauf anbelangt, so ist zu bemerken, dass er lange Zeit der Trennung mittelst fractionirter Destillation hartnäckigen Widerstand leistete und eine Scheidung im Grossen sehr schwer erscheinen liess. Wie sich in neuerer Zeit, besonders durch die oben angezogene Arbeit, herausstellte, lag der Grund darin, dass die in demselben vorhandenen Alkohole mit Wasser constant siedende Gemische bilden, welche sich, abweichend vom wässerigen Aethylalkohol, durch Destillation schwierig weiter zerlegen. Hierdurch war der Weg der Trennung angedeutet: man musste durch chemische Agentien das Wasser entfernen, um mit Erfolg fractioniren zu können. Dies geschah dadurch, dass man das Rohproduct nach einander mehrfach mit Pottaschelösung, schliesslich mit geglühter Pottasche in Berührung brachte. Nach diesem ersten Entwässern gelang eine theilweise Trennung, allein wiederum beluden sich einige Fractionen mit Vorliebe mit den durch die Pottasche nicht entfernten Wasserresten und machten je nach ihrem Siedepunkt eine abermalige Entwässerung mittelst geglühter Pottasche, beziehungsweise gebrannten Kalkes, nothwendig. Erst nach Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren liess sich durch wiederholtes Fractioniren eine gründliche Scheidung ausführen. Später gelang es, durch Einführung passender Colonnen den etwas mühsamen Entwässerungsprocess zu umgehen und direct ganz reine Körper zu erzielen.

Auf diese Weise trennt sich der Nachlauf in

1. Aethylalkohol, welcher, da er nicht völlig frei von hochsiedenden Alkoholen ist, am zweckmässigsten mittelst des gewöhnlichen Schnellessigverfahrens auf Essigsäure und deren Derivate verarbeitet wird.
2. Propylalkohol,
3. Isobutylalkohol,
4. Amylalkohol.

Ausser diesen vier Hauptproducten resultiren nicht unbeträchtliche Mengen von Zwischenproducten, welche, nur annähernd getrennt, für sich Anwendung finden und je nach ihrem Siedepunkt als Brennmaterial, Lösungsmittel für Farben und Lacke etc. Anwendung finden.

In den Bereich unserer Betrachtung fällt ausser obigen vier Alkoholen noch das Anfangsglied der Reihe, der Methylalkohol, um so mehr, da bei seiner Gewinnung genau dieselben Methoden und Apparate zur Anwendung kommen.

Als Ausgangspunkt für den Methylalkohol, der bisher unter den Gährungsproducten des Zuckers nicht nachgewiesen ist, dient der rohe Holzgeist, wie ihn die Holzdestillationen liefern. Auch hier hat man es, wie bei den durch Gährung entstehenden Alkoholen, mit einem ziemlich complicirten Gemische zu thun. Zu erwähnen sind ausser Methylalkohol noch Aceton, Allylalkohol, Methylacetat, sowie Condensationsproducte des Acetons, oder höhere Ketone, endlich beträchtliche Mengen hochsiedender übelriechender Oele. Zur Verarbeitung gelangen indessen nur die ersten drei Körper. Die Trennung geschieht, wie bei den Alkoholen, mit Hilfe verschieden construirter Colonnen, in denen der rohe Holzgeist einer systematischen Fractionirung unterworfen wird, nachdem durch Alkalien das Methylacetat entfernt und ein Theil der gelösten übelriechenden Oele durch schwache Oxydationsmittel zerstört worden ist. Die Scheidung des Acetons vom Methylalkohol ist eine ziemlich schwierige, da der Siedepunkt beider nur um 10^0 auseinander liegt. Indessen ist der Erfolg wenigstens für den Methylalkohol ein recht günstiger, da es gelingt, denselben bis auf Spuren vom Aceton zu befreien. Die Gewinnung des höher siedenden Allylalkohols stösst auf sehr bedeutende Hindernisse.

Die bisher besprochenen Körper, also im Wesentlichen der Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, dienen nun einer weiteren ziemlich umfangreichen Industrie als Grundlage.

Der Methylalkohol findet in der Anilinfarbenfabrikation eine ausgedehnte Verwendung, zumal da man für die Erzeugung des Grün und Violett fast nur noch von dem durch Methylirung des Anilins erhaltenen Methylanilin ausgeht und nicht mehr vom Rosanilin selbst. Neuerdings hat man ein durch seine Reinheit ausgezeichnetes Blau aus methylirtem Diphenylamin darstellen gelernt. In allen diesen Fällen ist es wichtig, möglichst reinen Holzgeist anzuwenden, weil die beigemengten Ketone in Folge ihrer Reaction auf Anilin nicht nur das Methylanilin verunreinigen und dessen Ausbeute erheblich herabdrücken, sondern auch weiter mit in den daraus gewonnenen Farbstoff übergehen, dessen Reinheit und Nuance dadurch sehr beeinträchtigt wird. Es ist daher von Wichtigkeit die Qualität des käuflichen Holzgeistes genau festzustellen, da aus äusseren Merkmalen sowie den physikalischen Eigenschaften, wie Volumgewicht, Siedepunkt u. s. w., kein sicherer Schluss

auf den Gehalt an Methylalkohol zu ziehen ist. Man bedient sich deshalb einer Methode, welche den Alkohol in leicht fassbarer Form, als Methyljodid, liefert, in dem man die zu untersuchende Waare mit Jodphosphor behandelt. Dies geschieht nach dem von Krämer und Grodzki[1]) modificirten Verfahren von Krell[2]) auf folgende Weise. In ein kleines Kölbchen von 30 cbcm Inhalt, welches mit einem rechtwinklig angeblasenen Kühlrohr versehen und in dessen Stöpsel ein Tropftrichter mit Hahn eingefügt ist, bringt man 15 g zweifach Jodphosphor, lässt 5 cbcm des zu untersuchenden Alkohols einfliessen und fügt noch 5 cbcm einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu gleichen Theilen hinzu. Der Apparat, welcher so gestellt wird, dass die im Kühlrohr verdichteten Dämpfe zurückfliessen, wird kurze Zeit erwärmt; hierauf wird durch Neigung des Kühlers das Jodmethyl in ein theilweise mit Wasser gefülltes graduirtes Gefäss abdestillirt und aus dem Volum des Jodmethyls auf den Gehalt der Probe an Methylalkohol geschlossen.

Der Aethylalkohol wird weiter verarbeitet auf absoluten Alkohol und Aether. Bei ersterem hat sich in der Technik ausschliesslich die Entwässerungsmethode mit gebranntem Kalk wegen des niedrigen Preises dieses Agens und der Reinheit des damit bereiteten Products zu behaupten vermocht, da die grosse Zahl der sonst vorgeschlagenen Entwässerungmittel, geglühter Kupfervitriol, wasserfreies Magnesiumsulfat, Pottasche und andere mehr, theils nicht im Stande sind, das Wasser vollständig an sich zu nehmen, theils, wie das Chlorcalcium, nur mit Schwierigkeit den Alkohol wieder entlassen und die Destillationgefässe nicht unerheblich angreifen. Mit Vortheil lässt sich auch beim Kalk nur möglichst hochgrädiger, durch die Colonne auf mindestens 96 p. C. gebrachter Sprit verarbeiten. Die leicht mechanisch mit über gerissenen Spuren von Kalk werden durch vorsichtige Rectification in geschlossenen Apparaten, um das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhüten, leicht entfernt. Der gewonnene Alkohol, welcher im Handel unter dem Namen absoluter Alkohol geht, überschreitet indessen kaum die Stärke von $99^1/_2$ p. C. Dieser letzte Rest Wasser muss für den zu wissenschaftlichen Zwecken verwandten Alkohol mit Natrium entfernt werden. Der benutzte Kalk hält nicht unbeträchtliche Mengen Alkohol mechanisch zurück, welche durch Destillation mit Wasser zu gewinnen sind und am besten zur Umwandlung in Essigsäure dienen.

Auch bei der Darstellung des Aethers hat sich allein die bekannte Methode mit Schwefelsäure Geltung zu verschaffen gewusst. Der entstehende käufliche Aether lässt sich durch Destillation bis zum gewissen Grade von Wasser und Alkohol befreien. Eine völlige Trennung desselben von Alkohol wird durch wiederholtes Waschen mit Wasser

[1]) Krämer und Grodzki, Ber. chem. Ges. 1874, 1493. [2]) Krell, Ibid. 1873, 1310.

bewirkt, welches namhafte Mengen des Aethers löst und deshalb nochmals aufzuarbeiten ist. Der alkoholfreie, aber noch wässerige Aether endlich wird durch Kalk getrocknet. Auch in diesem Falle sind die letzten Spuren von Alkohol und Wasser nur durch Rectification über Natrium zu beseitigen.

Die Alkohole liefern ferner das Material zur Darstellung der ihnen entsprechenden Säuren, von denen vorzugsweise die Essigsäure, die Buttersäure und die Valeriansäure von Bedeutung sind. Da die Essigsäure für sich und die anderen beiden unter der Bezeichnung „Organische Säuren“ Gegenstand besonderer Aufsätze dieses Werkes sind, genügt eine kurze Andeutung über dieselben. Der Aethylalkohol wird durch das sogenannte Schnellessigverfahren in Säure übergeführt, während der Isobutyl- und Amylalkohol durch Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt werden. Zu erwähnen ist noch, dass von den Nebenproducten der Oxydation das Butylbutyrat und Amylvalerat technische Verwendung finden, während die beiden entsprechenden Aldehyde bisher nicht in Gebrauch kamen.

In ansehnlicher Menge endlich dienen die Alkohole zur Fabrikation der verschiedenen Aetherarten, von denen eine grosse Anzahl Eingang in die Technik, die Parfümerie und Pharmacie, gefunden hat. Es mögen hier erwähnt werden:

	Ameisensaures	Methyl,
	„	Aethyl,
	„	Amyl;
	Essigsaures	Methyl,
	„	Aethyl,
	„	Butyl,
	„	Amyl;
	Buttersaures	Aethyl,
	„	Butyl;
	Valeriansaures	Aethyl,
	„	Amyl;
endlich noch	Benzoesaures	Aethyl
und in neuester Zeit	Salicylsaures	Methyl.

Die Darstellung sämmtlicher Aether geschieht auf analoge Weise durch Destillation des entsprechenden Natriumsalzes der Säure und einer Mischung des fraglichen Alkohols mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Dem rohen Aether ist ausser Wasser und freier Säure gewöhnlich noch etwas Alkohol sowie Spuren von schwefliger Säure oder Salzsäure beigemengt, von welchen derselbe je nach dem gewünschten Grade der Reinheit mehr oder minder vollkommen befreit wird.

Von den Aethern anorganischer Säuren haben die salpetrigsauren Aether des Aethyls und Amyls, sowie das salpetersaure Methyl und Amyl Verwendung gefunden. Erstere werden durch Destillation der Alko-

hole mit Salpetersäure, zum Theil unter Zusatz von desoxydirenden Mitteln wie Kupfer oder Stärke, gewonnen und hauptsächlich wohl zu medicinischen Zwecken verwendet. Das Methylnitrat war eine Zeitlang zur Darstellung des Methylgrüns in Gebrauch, ist jedoch wegen seiner stark explosiven Eigenschaften ziemlich wieder verlassen worden. Endlich gehören hierher noch das äthylschwefelsaure Kalium und Natrium, welche, wie die Nitrite, wohl hauptsächlich nur therapeutisch in Anwendung kommen. Ihre Bereitung wird auch im Grossen auf die bekannte Weise durch Sättigen der Aetherschwefelsäure mit kohlensaurem Kalk und Zersetzen des Kalksalzes mit dem entsprechenden Carbonat oder Sulfat vorgenommen.

Die übrigen, äusserst zahlreichen Derivate der Alkohole, einschliesslich der Abkömmlinge der aromatischen Kohlenwasserstoffe, dienen nur wissenschaftlichen Zwecken. Die Eingangs genannte Fabrik, welche auf der Ausstellung durch eine Collection einiger der interessantesten dieser Körper vertreten war, stellt eine grosse Anzahl derselben laufend dar. Der Verbrauch dieser Präparate in den vielen wissenschaftlichen Instituten der Jetztzeit ist ein ziemlich bedeutender geworden und wird in den nächsten Decennien voraussichtlich noch zunehmen, da es bei der schnellen Aufeinanderfolge der Publicationen und dem rastlosen Fleisse der Forscher von Belang ist, die Ausgangskörper zu neuen Arbeiten sich möglichst bald zu verschaffen und nicht mehr selber auf die mühsame und zeitraubende Darstellung derselben angewiesen zu sein. Das moderne Princip der Arbeitstheilung überlässt dem Fabrikanten die Herstellung der bereits erforschten Verbindungen und weist den Theoretiker immer mehr ausschliesslich auf das weitere Vordringen in unbekannte Gebiete hin. Da nun gerade die Alkohole neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen das ausgiebigste Material zur Erlangung der meisten in den Laboratorien erforderlichen Verbindungen liefern, so lässt sich kaum eine bessere Combination denken, als wenn die Erzeugung dieser feineren chemischen Präparate zugleich mit der in diesem Aufsatz geschilderten Fabrikation verbunden ist, nicht nur, weil auf diese Weise die in der Grossindustrie nur spärlich benutzten Nebenproducte der Spiritusfabrikation möglichst verwerthet werden, sondern auch besonders desshalb, weil man ein so reichhaltiges Ausgangsmaterial zur Verfügung hat, wie es sich sonst selten beschaffen lässt. Noch mehr aber fällt ins Gewicht, dass die Trennung dieser meist in complicirten Gemischen vorkommenden Körper im Laboratorium mit solcher Vollkommenheit unmöglich auszuführen ist, denn nur beim Arbeiten mit sehr grossen Mengen kann eine Scheidung auf mechanischem Wege genügend reine Körper hervorbringen. Man geht wohl kaum zu weit, wenn man behauptet, dass eine einmalige Destillation mit einer zweckmässigen Colonne mehr leistet, als ein zwanzigmal wiederholtes Fractioniren.

Will man rationell verfahren, so muss die Fabrikation dieser Präparate sich vorzugsweise den als allgemeine Ausgangspunkte dienenden, also in genügender Menge verbrauchten Körpern zuwenden.

Die hier in Betracht kommenden Alkoholderivate zerfallen in verschiedene Classen, von denen die wichtigsten hier kurz erwähnt werden mögen. Den ersten Rang nehmen neben den reinen Alkoholen selbst die Chloride, Bromide und Jodide derselben ein; von nahezu gleicher Wichtigkeit als Ausgangspunkte sind die Hydroxylderivate, also Aldehyde, Säuren, Ketone und Aether. Demnächst sind die Ammoniakabkömmlinge als Aminbasen, Säure-Amide und -Nitrile von Belang, während bei den übrigen, seltene ren Körpern sich das Interesse der Wissenschaft bald diesem, bald jenem mit Vorliebe zuwendet. Eine grosse Anzahl endlich der schwieriger zu gewinnenden Verbindungen werden vorzugsweise zur Completirung der Sammlungen gebraucht, so dass ihr Bedarf auf kleine Quantitäten beschränkt bleibt.

In der Fabrikation muss man in vielen Fällen sich von den in den Laboratorien gebräuchlichen Methoden freimachen und an Stelle der Glasgefässe Apparate von Thon, Porcellan, Silber oder Kupfer treten lassen, während die beliebten zugeschmolzenen Röhren grossen Digestoren weichen müssen und das Heizgas vielfach durch gespannten oder überhitzten Wasserdampf ersetzt wird. Ueberhaupt liegt in der Wahl der Gefässe oft die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung der bisher nur in geringen Mengen in den Laboratorien der Chemiker gewonnenen Verbindungen; allein wie auf anderen Gebieten, z. B. der Farbenindustrie, wird auch hier die Technik diese Hindernisse zu überwinden wissen, und dem theoretischen sowohl wie dem praktischen Chemiker jeden, selbst den seltensten Körper in beliebiger Menge zur Verfügung stellen, sobald nur ein genügender Bedarf den Aufwand an Material und Arbeit zu decken verspricht.

Vergl. die Auszeichnungen für „Chemische Präparate“ und für „Pharmaceutische Präparate“.

Die Bereitung des Weines.

Von Prof. Dr. J. Nessler.

Einleitung.

Es dürfte bei keinem Industriezweig schwerer sein, im grossen Ganzen einen Fortschritt in der Quantität und Qualität des Productes nachzuweisen, als beim Wein. Beschaffenheit und Lage des Bodens sowie Witterungsverhältnisse während des Wachsthums der Rebe, der Reife der Frucht und während des Herbstens haben gewöhnlich grösseren Einfluss auf Quantität und Qualität des letzteren, als die Behandlung des Rebfeldes und des Weines.

Varro giebt von den römischen Rebbergen an, dass auf dem Joch (jugerum) Landes 10 ja 15 Culei Wein erzeugt worden seien, und erinnert daran, dass nach Marcus Cato der Cäsar dem Volke diesseits Ariminium und jenseits Picenum Grundstücke anwies, die oftmals 10 Culei Wein auf das Joch abwarfen. Columella sagt in seinem Commentar zu dieser Stelle, dass dies früher unstreitig der Fall gewesen und dass zu seiner Zeit eine Ernte von 8 Culei auf das Joch nichts Ungewöhnliches sei [1]). Nach unseren Hohl- und Flächenmaassen entsprechen 8 Culei vom Joch 160, 10 Culei 200 und 15 Culei 300 Hl auf den Hectar. Aehnliche Ernten erzielt man auch heute noch.

Aus dem Canton Genf in der Schweiz und dem Departement de l'Herault in Frankreich wird mir von zuverlässigen Weinproducenten mitgetheilt, dass nicht selten 250 ja 300 Hl Wein vom Hectar Rebfeld erhalten werden. Im badischen Land (Markgräfler-Land und im Breisgau bei Freiburg) kommt es, allerdings ausnahmsweise, vor, dass ebenfalls 250 Hl Wein vom Hectar Rebfeld erzielt werden. Ein Erträg-

1) Varro, De re rustica I, 2, und Columella, De re rustica III, 3. Gesch. d. Weine v. A. Hendersen 36.

niss von 170 Hl ist nicht selten, und stimmt mit den Angaben von Columella (8 Culei auf das Joch = 160 Hl auf den Hectar) überein. Also lässt sich in Beziehung auf die Menge weder Fortschritt noch Rückschritt nachweisen.

Ueber den Geschmack der Weine des Alterthums haben wir selbstverständlich keine genauen Anhaltspunkte.

Wenn indess Homer den Wein seiner Zeit ein göttliches Getränk genannt, Archestratus den Saft der Trauben wegen dessen herrlichen Duftes gepriesen und Hermippus von dem saprischen Weine sagt, er fülle beim Oeffnen des Kruges das Haus mit dem Wohlgeruche des Nectars und der Ambrosia, der Veilchen, Hyacinthen und Rosen, so können wir bei aller Vorzüglichkeit unserer jetzigen Weine doch keinen Fortschritt in der Weise feststellen, dass es uns jetzt gelänge, ein besseres Getränk zu erzeugen, als solches vor Tausenden von Jahren dargestellt wurde.

Bei der Weltausstellung in Wien wurden bekanntlich Fortschritts- und Verdienstmedaillen ertheilt. Die Preisrichter haben nun fast einstimmig beschlossen, dass, wenn, wie im Statut bestimmt war, bei Ertheilung der ersteren ein Fortschritt nachweisbar sein soll, für Weine Fortschrittsmedaillen nicht ertheilt werden können, weil bei der Prüfung der Weine ein solcher Fortschritt nicht nachgewiesen werden kann. Erst nachdem die Fortschrittsmedaille als erste und die Verdienstmedaille als zweite Auszeichnung ohne Rücksicht auf den Fortschritt erklärt wurden, waren die Preisrichter bereit, beide Medaillen zu ertheilen. Auch dies beweist, dass es unmöglich ist, an einem gegebenen Wein den Fortschritt gegen früher nachzuweisen.

Unter sehr günstigen Boden- und Witterungsverhältnissen erhält man sehr gute Trauben fast unerachtet jeder Misshandlung des Rebstocks. Die Darstellung des Weines aus Traubensaft ist so ausserordentlich einfach, dass unter günstigen Verhältnissen fast ohne jede Kenntniss aus dem Saft guter Trauben auch ein guter Wein erhalten werden kann. So erklärt sich denn auch, dass man schon vor Tausenden von Jahren vorzüglichen Wein erhielt und dass man noch heute bei Weinproducenten, die im Bau der Reben und bei der Behandlung des Weines in allerursprünglichster Weise verfahren, doch guten Wein finden kann.

Die grossen Erträge und die vorzüglichen Eigenschaften des Productes sind aber von dem Zusammenwirken günstiger Verhältnisse abhängig, und wenn wir einen Fortschritt suchen wollen, so werden wir ihn vorzugsweise nur darin finden, dass man mehr und mehr die Kräfte kennen lernt, welche auf das Gedeihen der Trauben und auf die Entwickelung des Weines einwirken, um die günstigen Einwirkungen zu fördern und richtig zu benützen und die schädlichen abzuhalten oder zu vermindern.

Jedes Weinland, ja jeder kleinere Weinbezirk hat seine Eigenthümlichkeiten und hat auch seine besonderen günstigen Einwirkungen, die zu benützen, und schädliche, die zu bekämpfen sind. Durch die lange Praxis, durch die Beobachtung intelligenter Bauern hat sich nun in sehr vielen Fällen ein Verfahren im Rebbau eingebürgert, das diesen Verhältnissen Rechnung trägt, wenn auch die Bauern sich über ihr Thun und Lassen keine Rechenschaft zu geben vermögen. Deshalb ist es ausserordentlich gewagt, irgend ein Verfahren aus dem einen in einen anderen Bezirk zu übertragen, oder ein scheinbar unrichtiges Verfahren eines Bezirkes zu bekämpfen, so lange man nicht vollkommene, in der Praxis erprobte Sicherheit von der Richtigkeit seines Vorhabens hat.

Wir werden das Wichtigste der Weinbereitung in folgenden Abtheilungen besprechen:

I. Traubensorten, Düngung der Reben und Reife der Trauben.
II. Zerstampfen und Keltern der Trauben.
III. Gährung.
IV. Einwirkung der Luft auf den Most und den Wein.
V. Einwirkung der Wärme auf die Entwickelung des Weines.
VI. Krankheiten der Weine.
VII. Haltbarmachen des Weines durch Hitze (Pasteurisiren).
VIII. Zusätze zum Traubensaft.
IX. Bereitung von Schaumwein.
X. Bereitung von Fruchtweinen und Meth.

I. Traubensorten, Düngung der Reben und Reife der Trauben.

1. Traubensorten.

Durch Boden- und Klimaverhältnisse, durch die verschiedene Art der Behandlung des Bodens und der Rebe und durch Bastartirungen hat sich nach und nach eine ausserordentlich grosse Zahl von Traubensorten herausgebildet, die ebenso wie in ihrer Form, Farbe und Geschmack auch in ihren Ansprüchen an Boden- und Witterungsverhältnisse und in ihrer Zeit des Reifens verschieden sind. Wohl jede Traubensorte kann einen guten Wein geben, wenn alle äusseren Verhältnisse ihrem Gedeihen zuträglich sind. Die richtige Wahl der Traubensorte für ein gegebenes Feld ist deshalb für die Weinproduction von grösster Bedeutung.

Chaptal brachte zu Anfang dieses Jahrhunderts 1400 Rebsorten in der Baumschule des Luxemburger Palastes zusammen. Nach der internationalen, ampelographischen Commission vom Jahr 1874 bestehen nach den Angaben der Gärtner und Weinproducenten über 2000 Sorten, welche sich aber auf etwa 230 bestimmt unterschiedene Sorten zurückführen lassen. Hiervon werden vorzugsweise nur etliche 30 Sorten zur Production von Wein im Grossen angebaut.

Schon Columella[1]) räth nur 3 bis 4 aber höchstens 5 Sorten und zwar jede Sorte auf einer besonderen Abtheilung des Feldes zu bauen, damit die Trauben abgesondert bleiben und jede Sorte gehörig reif gelesen werden könne. Doch werden auch heute noch in Ungarn, Frankreich, Spanien, Italien und in einem erheblichen Theil Deutschlands sehr verschiedenartige Trauben durch einander gebaut und wird so der Fortschritt in der richtigen Beurtheilung und Behandlung jeder einzelnen Sorte wesentlich erschwert.

Wann man begonnen hat, den sogenannten reinen Satz zu bauen (d. h. nur je eine Sorte Trauben auf einem Feld oder dessen Abtheilungen), lässt sich nicht mehr nachweisen. Doch ist kein anderes Land in der Beziehung so weit fortgeschritten als Deutschland. Ohne Zweifel wäre man nie dazu gekommen, einen hochfeinen Rheinwein bei gemischtem Satz zu erzielen. Bei der Wahl der Traubensorte müssen vor Allem Beschaffenheit und Lage des Bodens und klimatische Verhältnisse maassgebend sein.

Nach L. von Babo[2]) unterscheidet man in Beziehung auf Anforderungen an den Boden zwei Classen.

I. Solche Sorten, welche kurze, feine, sich nicht weit verbreitende Wurzeln haben. Sie verlangen einen kräftigen Boden. Hierher gehören die Clävenerarten und der Traminer.

II. Solche Sorten, die kräftige, lange, weit auslaufende Wurzeln haben, mit welchen sie aus weitem Bereich Nahrung ziehen können. Hierher gehören: Ortlieber, Sylvaner, Trollinger und dergleichen.

In Deutschland sind die wichtigsten Sorten für feinere Weissweine: Riesling, Traminer, Rulander; für Mittelweine: Gutedel und Sylvaner; für feinere Rothweine: Burgunder und Schwarzclävener, für geringere Rothweine: Trollinger. Der Rheinwein wird aus der Riesslingtraube gewonnen.

2. Düngung der Reben.

Die Düngung der Rebfelder hat auf die Reife und auf die Güte der Trauben einen wesentlichen, je nach Boden- und Klimaverhältnissen

[1]) Columella, Lib. III, cap. 21. Gesch. d. Weine v. Henderson 35.
[2]) v. Babo, Der Weinbau, 3. Aufl. 87.

sehr verschiedenen Einfluss. Zu Gaillac bestand nach Olivier de Serres [1]) ein Gesetz, welches das Düngen der Reben verbot, weil die weissen Weine schlechter werden und der gute Ruf der Gegend Noth leide. In anderen südlichen Ländern, Spanien, Portugal, Italien, ist man ebenfalls der Ansicht, dass Stalldünger die Güte des Weines vermindere. In Griechenland fand ich bei sehr grossen Erträgen verschiedene Mostproben nicht ausgetrockneter Trauben von 26 bis 29 p. C. Zucker. Die Felder werden schon seit sehr langer Zeit mit Reben bebaut und wurden nie gedüngt. In Deutschland und so besonders auch im Rheingau ist man der Ansicht, dass man nur bei genügend starker, besonders auch ammoniakalischer Düngung sehr gute Weine erhalte. Wenn nun in Deutschland bei kräftigem Boden durch stärkere Düngung auch die Quantität vermehrt, die Qualität aber vermindert werden kann, so lässt sich doch nach allen Beobachtungen annehmen, dass zur Erzeugung einer gewissen Menge von Zucker in den Trauben um so mehr Stickstoff im Boden nöthig ist, je nördlicher die Reben wachsen.

Nach meinen Untersuchungen [2]) wird das Holz der Reben durch Düngung mit Kalisalzen reicher an Kali und ist wohl anzunehmen, dass solche Düngung auch auf die Qualität der Trauben einen gewissen Einfluss ausübt, ein solcher ist indess noch nicht nachgewiesen.

3. Reife der Trauben.

Famintzin [3]) hat im Jahr 1859 in Freiburg Trauben verschiedenen Reifegrades untersucht und folgende Ergebnisse erhalten:

Zeit der Entnahme der Trauben	Für 100 cbcm Saft			
	Gewicht von 100 cbcm Saft	Trocken-substanz	Freie Säure	Zucker
17. Juli, alsbald nach dem Verblühen . .	98·18	5·64	2·06	Spuren
22. Juli	100·80	4·57	2·94	0·70
2. August	100·87	4·10	3·06	0·91
15. August	102·28	5·00	3·37	1·63
23. August	103·12	9·50	2·60	6·20
15. September	104·82	12·12	1·30	10·84
22. September	105·49	15·26	0·80	15·81
14. October	107·72	18·09	0·71	20·00

[1]) De Serres, Théâtre d'agriculture 1800, 175. [2]) Landw. Versuchsstationen XVI, 185, 1873. [3]) Famintzin, Bericht über die Verhandlungen der naturhistorischen Gesellschaft in Freiburg i./B. II, 1860, 177.

In der ersten Zeit der Entwickelung enthalten also die Traubenbeeren nur wenig Zucker und verhältnissmässig viel Säure, erst während der Reife nimmt ersterer rasch zu und letztere ab. Neubauer [1]) erhielt im Jahr 1868 bei Untersuchungen von Trauben des Neroberges bei Wiesbaden ganz ähnliche Resultate.

Famintzin fand in den unreifen Beeren nur Spuren, in den Stielen dagegen erhebliche Mengen von Stärkemehl, das aus letzteren während der Reife nach und nach verschwindet und offenbar zur Bildung der grossen Menge Zucker beiträgt, welche in verhältnissmässig kurzer Zeit in den Beeren abgelagert wird.

Erste Bedingung des Reifens der Trauben ist bekanntlich die Wärme, so dass bei uns in nördlichen Weingegenden im Allgemeinen ein um so besserer Wein erzeugt wird, je wärmer der Sommer ist. Da indess die Bildung des Zuckers und die Ansammlung desselben in den Beeren mit der Lebensthätigkeit der Rebe und der Entwickelung der Beere in engstem Zusammenhang steht, so müssen alle jene Einflüsse, welche auf das Gedeihen der Rebe einwirken, auch von Bedeutung für die Reife der Trauben sein. In erster Linie gilt dies für das Vorhandensein der genügenden Menge von Feuchtigkeit. Wie bei uns das Reifen der Trauben durch niederen Wärmegrad unterbrochen oder doch verzögert werden kann, so wird häufig in südlichen Ländern das Reifen der Trauben durch zu grosse Trockne unterbrochen oder ganz aufgehoben. Ich sah im August 1872 auf der Halbinsel Morea in Griechenland grosse Flächen Rebfelder, wo die Traubenstiele zum grossen Theil ausgetrocknet waren und wo auch, nach meinen Untersuchungen, ein Fortschreiten des Reifens, besonders die Abnahme von Säure, nicht mehr stattfand, sondern durch das Verdunsten des Wassers wurden die Traubenbeeren gleichzeitig reicher an Säure und an Zucker. Die ziemlich ausgetrockneten Traubenbeeren waren süss durch den hohen Gehalt an Zucker, der Wein wurde aber sauer, sobald letzterer durch Gährung verschwunden war. Da bei gelockertem Boden [2]) mehr Wasser im Boden zurückbleibt als bei nicht gelockertem, so hat selbst die Bearbeitung des Bodens einen Einfluss auf die Reife der Trauben. Bei sehr heissen Jahren (z. B. 1865) wird dieselbe auch bei uns durch Trockne verzögert und werden dann die Trauben auf gut bearbeiteten Rebfeldern reifer als auf schlechter bearbeiteten Feldern.

Sonstige Einflüsse, welche auf die Entwickelung der Traubenbeeren hemmend wirken, hindern gewöhnlich, doch nicht immer, das Fortschreiten der Reife. Durch den Traubenwickler verletzte Beeren bleiben sauer (daher auch Sauerwurm). Dasselbe ist gewöhnlich der Fall bei Trauben, welche durch Hagel beschädigt werden.

[1]) Neubauer, Chem. d. Weines 3. [2]) Ber. der Arbeiten d. Versuchsstation. Karlsruhe 1870, 2.

Trauben, welche von der Traubenkrankheit (Oidium Tuckeri) befallen sind, werden wohl in ihrem Weiterwachsthum, dagegen, wie es scheint, nicht in ihrer Reife gestört, wenigstens erhält man von solchen kranken Trauben, selbst wenn sie früh befallen wurden und die Beeren klein geblieben sind, doch einen guten Wein. Bei Untersuchungen, welche wir hier ausführten, fand man bei den klein gebliebenen Beeren (4 mm Durchmesser) mehr Zucker als bei den grossen Beeren (1 cm Durchmesser).

Eine hohe Bedeutung für die Erzeugung von Wein hat das Faulen der Trauben.

In jedem Fall schwindet sehr rasch eine grosse Menge Wasser und Zucker. Bei unseren Versuchen [1]) verschwanden in drei Tagen 3·7 p. C. Zucker, 0·11 p. C. Säure und 11 p. C. Wasser. Tritt dieses Faulen ein, so lange die Trauben noch viel Säure und verhältnissmässig wenig Zucker enthalten, so entsteht selbstverständlich ein saurer Wein und der Producent hat Nachtheile in Quantität und keine Vortheile in Qualität des Ertrags.

Tritt das Faulen der Trauben nach vollendeter Reife ein, so verschwindet zwar nach Neubauer [2]) ebenfalls eine grosse Menge Zucker, der Wein erhält aber mehr Bouquet und der geringere Ertrag an Quantität wird oft durch bessere Qualität des Weines mehr als ausgeglichen.

Bei den Rheinweinen wird denn diese sogenannte Edelfäule der Rieslingtraube so viel als möglich abgewartet und werden hierdurch sowie durch die sorgfältige Auslese der einzelnen Beeren und durch die sachgemässe Behandlung die hochfeinen Rheinweine erzeugt.

Dass aus edelfaulen Trauben ein hochfeiner Wein erzielt werden kann, soll durch Zufall im Jahr 1775 vom Domdechant in Hochheim beobachtet worden sein [3]). Aus faulen Trauben, welche man schon als verloren ansah, soll damals ein Wein erzielt worden sein, der zu 5 fl. die Flasche verkauft wurde. Das späte Herbsten, das Abwarten der Edelfäule, das Auslesen der besten Trauben, ja der besten Beeren, fand nur sehr langsam Anerkennung und wird erst seit etwa 40 Jahren allgemeiner ausgeübt.

Der Grundsatz, dass der Wein durch Ueberreife, ja durch theilweises Austrocknen der Beeren an Güte und an Handelswerth zunimmt, gilt nur bei den Weissweinen.

Schwarze Trauben, welche zu Rothwein verwendet werden sollen, dürfen nicht überreif, nicht ausgetrocknet, ganz besonders nicht faul sein, weil der Wein sonst nicht die gewünschte Farbe erhält.

[1]) Dr. Nessler, Der Wein, seine Bestandtheile u. s. w. Bei Focke in Chemnitz, 3. [2]) Neubauer, Chem. d. Weines 7. [3]) Mittheilungen aus der älteren und neueren Geschichte über den Weinbau am Rhein u. s. w. Mannheim bei T. Löffler, 1826, 29.

II. Zerstampfen und Keltern der Trauben.

Das Verfahren, die Trauben zu zerstampfen und zu keltern, war im Alterthum ausserordentlich einfach, man zerstampfte mit den Füssen die Trauben in Körben und presste sie mit langen Hebeln aus. Bei manchen Weinbauern wird auch jetzt noch ein kaum vollkommeneres Verfahren eingehalten, während bei anderen Entbeer- und Quetschmaschinen sowie gut eingerichtete Spindel- oder Hebelpressen verwendet werden.

Sobald die Traubenbeeren verletzt oder gar zerstampft sind, beginnt eine Umsetzung, die je nach dem Wärmegrad verschieden stark, aber auch in ihren Endproducten verschieden ist.

Bei uns, in nördlicheren Weingegenden, können die Trauben ohne Gefahr für den Wein zerstampft und bei einiger Vorsicht selbst mehrere Tage vor dem Keltern stehen gelassen werden. In südlichen Ländern, wo, wie ich es in Griechenland gesehen habe, beim Herbsten zuweilen ein Wärmegrad von 40° C. und selbst im Kelterhaus ein solcher von etlichen 30° besteht, ist die Gefahr der Essigbildung viel grösser und schon Plinius schreibt vor nur 20 Culei auf einmal zu keltern, damit das Geschäft rasch vor sich gehe.

Um eine allzurasche Zersetzung des Traubensaftes zu verhindern, wendet man in Spanien, Frankreich, Italien und Griechenland Gyps an. In Griechenland hat man mich versichert, dass man die Vermehrung der Säure nur dadurch abhalten könne, dass man schon beim Herbsten je eine Lage Trauben wieder mit Gyps überstreue. Ob und wie der Gyps hier wirkt, ist wissenschaftlich nicht festgestellt. Immerhin habe ich dort eine grosse Menge Wein ohne Gyps darstellen lassen, der sehr gut wurde und bei welchem eine schädliche Säurebildung nicht zu bemerken war.

Bleibt der Saft der Trauben einige Zeit bei den Hülsen und Kernen, so werden noch manche Bestandtheile aufgelöst, der Wein erhält, wie man sich im Weinhandel ausdrückt, mehr Körper, er wird vollmundiger und wohlschmeckender. Deshalb wird jetzt an vielen Orten auch bei weissen Trauben das Keltern erst 2 bis 8 und noch mehr Tage nach dem Herbsten vorgenommen. Bei der Frage, ob früher oder später zu keltern ist, werden folgende Grundsätze [1]) beobachtet:

1. Um einen weissen Wein ohne Missfarbe zu erhalten, muss man zuweilen einzelne Traubensorten, besonders Ruländer, bald keltern.
2. Bei Trauben, die nicht völlig reif sind oder die noch ziemlich viele unreife Beeren haben;

[1]) S. Nessler, Die Behandlung des Weines. Stuttgart, bei E. Ulmer, 2. Aufl., 18.

3. reife Trauben, wovon der Wein bald verwendet werden soll, und
4. Trauben, die theilweise faul sind, keltert man bald, in letzterem Fall kann sonst der Wein an der Luft trüb oder braun werden und einen schlechten Geschmack annehmen (Ausnahmen bei Edelfäule).
5. Bei reifen Trauben, wovon der Wein auf das Lager kommt, d. h. erst später verwendet werden soll, kann der Wein mit Vortheil auf den Trestern gelassen werden, und zwar mit den Kämmen je nach Wärmegrad 2 bis 3 Tage, wenn die Kämme entfernt wurden, 8 und mehr Tage.
6. Werden die zerstampften Trauben mit den Kämmen zu lange stehen gelassen, so wird der Wein durch Aufnahme von viel Gerbstoff zu rauh und bleibt es manchmal sehr lang.
7. Werden zerstampfte Trauben nicht gleich gekeltert, so hat man durch öfteres Umrühren die Bildung der Essigpflänzchen und durch sorgfältiges Decken der Stauden die Einwirkung der Luft aufzuheben oder doch zu vermindern.

Bei der Bereitung der Rothweine müssen die zerstampften Trauben immer eine gewisse Zeit vor dem Keltern stehen bleiben. Der Saft auch der schwarzen Trauben ist farblos (Ausnahme die sogenannte Färbertraube, welche einen rothen Saft hat). Der Farbstoff befindet sich in den Hülsen und löst sich erst in dem Saft der Trauben, wenn dieser bis auf einen gewissen Grad vergohren ist.

Bei gleichem Gehalt an Farbstoff in den Traubenhülsen kann indess ein mehr oder weniger gefärbter Rothwein erhalten werden. Es haben hierauf Einfluss:

1. Faulende Stoffe. Der rothe Farbstoff des Rothweins hat die Eigenschaft mit vielen anderen Farbstoffen gemein, dass er durch Flächenanziehung aus der Flüssigkeit, in welcher er gelöst ist, herausgefällt werden kann. Henry [1]) hat gezeigt, dass Chinin denselben aus dem Wein ausfällt, Mulder [2]) weist darauf hin, dass hier chemische Einflüsse mitwirken können. Bei meinen Untersuchungen [3]) fand ich, dass der rothe Farbstoff durch Fliesspapier unlöslich gemacht wird; hängt man nämlich Streifen des letzteren in Rothwein, so steigt durch Haarröhrchenwirkung nur der farblose, kaum braungefärbte Theil des Weines über die Flüssigkeit im Papier in die Höhe. Das Papier wird nur am unteren Theil, so weit es in den Wein reicht, roth. Noch schneller und stärker entfärbend als Papier wirken auf den Rothwein faulende oder halbverfaulte pflanzliche Stoffe [4]). Bringen wir Torf, vermodertes

[1]) Henry, Journ. d. Pharm. 1825, 331. [2]) Mulder, Chem. d. Weines. Leipzig bei J. J. Weber, 243. [3]) Nessler, Der Wein, seine Bestandtheile u. s. w. Chemnitz, bei E. Focke, 27. [4]) Nessler, Behandlung d. Weines, 19.

Holz, oder faule Traubenbeeren, oder Kämme mit Rothwein zusammen, so wird letzterer in wenigen Stunden, ähnlich wie bei Zusatz von Thierkohle, fast oder ganz farblos. Befinden sich also in den zu Rothwein bestimmten Trauben auch nur kleine Mengen fauler Traubentheile, oder werden die zerstampften Trauben oder der Wein in schlechte, an der Oberfläche vermoderte Standen oder Fässer gebracht, so verschwindet ein mehr oder weniger grosser Theil des rothen Farbstoffes aus dem Wein. Um Rothwein mit viel Farbe zu erhalten, müssen deshalb, wenn faule Trauben vorhanden sind, dieselben entfernt werden, und dürfen die zerstampften Trauben und der Rothwein nicht in Standen, beziehungsweise Fässer gebracht werden, deren Holz an der inneren Fläche vermodert ist.

2. Die Behandlung der zerstampften Trauben während der Gährung. Sobald die Gährung beginnt, werden durch sich bildende Kohlensäure die Trester in die Höhe gehoben, es entsteht der sogenannte Hut. Der Gedanke, dass der Farbstoff jener Hülsen, welche aus der Flüssigkeit herausgehoben sind, nicht vollständig aufgelöst wird, liegt sehr nahe. Es wurden deshalb schon sehr lange Methoden geprüft und angewandt, welche den Zweck haben, die Trester in der Flüssigkeit zu halten. Entweder es wird im oberen Theil der Gährstande ein durchlöcherter oder aus lose aneinandergefügten Latten dargestellter Senkboden befestigt und so viel Trauben angefüllt, dass bei der Gährung die Trester zurückgehalten werden und die Flüssigkeit durch den Senkboden gedrückt wird. Oder es wird ein solcher aus Weidengeflecht dargestellter Senkboden aufgelegt und mit Steinen beschwert, oder endlich es wird je nach Einfüllen einer etwa 30 cm hohen Schicht Trauben ein solcher Senkboden aufgelegt, bis die Stande genügend angefüllt ist, dann wird der oberste Senkboden mit Steinen beschwert.

Statt dieser Einrichtung werden noch in vielen Weingegenden die zerstampften Trauben (mit oder ohne die Kämme) in Standen oder Fässer gebracht und die Trester des Tages 3- bis 4mal untergestossen.

Die Ansichten über den Werth der Senkboden in irgend einer Form sind unter den Praktikern sehr verschieden. Während die Einen die Verwendung derselben als grossen Fortschritt betrachten, halten sie die Anderen für unnöthig, ja viele Producenten von Rothwein behaupten, dass die ohne Senkböden dargestellten Weine besser seien, als die mit Senkboden dargestellten. Man kann indess mit voller Bestimmtheit annehmen, dass unter gewissen Verhältnissen die Senkböden grossen Vortheil bieten, ja um fehlerfreien Wein zu erzeugen unerlässlich sind. Auf der anderen Seite ist wieder nicht zu bezweifeln, dass unter Umständen auch ohne Senkböden vorzügliche Weine erzeugt werden, die bei Verwendung von Senkböden nicht besser, vielleicht nicht so gut würden. Der wesentlichste hier mit zu berücksichtigende Umstand ist

der Wärmegrad, unter welchem die Gährung stattfindet und zwar sind die Senkböden nöthig bei sehr hohem und bei sehr niederem Wärmegrad.

Haben die zerstampften Trauben einen Wärmegrad von über 20° C., so findet die Gährung sehr rasch statt, der Hut bildet sich unmittelbar nachdem die Masse nicht mehr umgerührt wird, ja in Griechenland war es mir bei 30° C. nicht möglich bei einer Stande von etwa 15 Hl mit zwei Arbeitern die Trester in der Flüssigkeit zu halten, auch wenn fortwährend in der Masse gearbeitet wurde. Es war hier nöthig, die zerstampften Trauben mit Senkböden zu bedecken und diesen möglichst rasch mit Stäben an Erhöhungen anzusteipern, welche an dem inneren Rande der Stande angebracht waren. Durch die Gährung wird der Wärmegrad noch gesteigert, ungeachtet der sich entwickelnden Kohlensäure dringt, wenn die Trester nicht in der Flüssigkeit gehalten werden, Luft in die lockere Masse ein, es bildet sich Essigsäure und ein Theil des Weingeistes verflüchtigt sich, um so mehr, als, wie Sommer [1]) nachgewiesen hat, der Wärmegrad in dem Hut um 15° C. höher sein kann als in der Flüssigkeit. Ist der Wärmegrad nur 14 bis 18° C., so bildet sich der Hut langsamer, das 3- bis 4malige Umrühren täglich genügt, die Essigbildung und die starke Erwärmung in dem Hut zu verhüten. Eine gewisse Einwirkung der Luft und besonders das öftere Umarbeiten der Masse sind ohne Zweifel günstig, während bei den Senkböden ein Umrühren entweder schwer, bei mehreren Senkböden unmöglich ist. Die Flüssigkeit wird durch die Kohlensäure von den Hülsen entfernt und wirkt weniger auf letztere ein, als bei öfterem Umrühren der Masse.

Bei noch niedererem Wärmegrad findet die Gährung so langsam statt, dass das Keltern oft erst nach sechs und mehr Wochen vorgenommen werden kann. In solchen Fällen unterlässt man gewöhnlich das Umrühren oder führt es wenigstens nicht so regelmässig aus. Die an der Oberfläche sich befindlichen Trester vermodern [2]), ertheilen dem Wein leicht einen schlechten Geschmack und entfernen einen Theil des Farbstoffes.

3. Dauer der Gährung. Bei niederem Wärmegrad ist die Gährung erst nach geraumer Zeit, oft erst nach 6 bis 8 Wochen, so weit fortgeschritten, dass genügend Farbstoff aufgelöst werden kann. Während dieser Zeit lösen sich aber auch solche Stoffe in grosser Menge auf, welche, nach meinen Untersuchungen [3]), später durch Einwirkung der Luft unlöslich werden und den Farbstoff herausfällen. (Siehe hierüber auch später unter Einwirkung der Luft auf den Wein.)

[1]) Sommer, s. Weinlaube 1869, 271. [2]) S. Nessler, Die Behandlung des Weines, 2. Aufl., 21. [3]) Siehe im obigen Buche 25.

4. Vorhandensein der Kämme. Es wurde oben gezeigt, dass durch Flächenanziehung der Farbstoff des Rothweines ausgefällt werden kann. Die Kämme liefern selbstverständlich keinen Farbstoff, sie können aber, besonders wenn sie schon braun sind, veranlassen, dass der Farbstoff herausfällt. Ich liess bei den oben schon angedeuteten Untersuchungen Kämme mit Zuckerwasser gähren. Rothwein mit der so erhaltenen Flüssigkeit gemischt, verlor an der Luft von seiner Farbe, was ohne Zusatz dieser Flüssigkeit nicht der Fall war.

An manchen Orten werden deshalb die Kämme vor der Gährung entfernt, dieser sogenannte Beerwein wird milder, dunkler von Farbe und diese fällt durch Einwirkung der Luft nicht oder doch nicht so leicht heraus.

Die Kämme liefern Gerbstoff. Da nun dieser Körper im Rothwein verlangt wird und die Kerne nicht immer genügend davon liefern, so ziehen wieder andere Weinproducenten vor, die Kämme nicht zu entfernen.

Man nimmt gewöhnlich an, dass der Gerbstoff zur Haltbarkeit des Weines beitrage. Dr. Neubauer[1]) weist nun darauf hin, dass dies sehr wahrscheinlich nicht der Fall sei, und zeigt durch Versuche, dass nach Entfernung der Kämme und Kerne man aus dem Saft und den Hülsen schwarzer Trauben einen sehr milden und stark gefärbten Rothwein erhalten kann. Ueber den Geschmack lässt sich bekanntlich nicht streiten, manche Personen werden den Rothwein mit weniger, andere mit mehr Gerbstoff vorziehen. So viel steht indess fest, dass im Grosshandel[2]) eben verlangt wird, dass der Rothwein einen ziemlichen Gehalt an Gerbstoff habe; in Frankreich setzt man sehr häufig dem Rothwein solchen zu und bei dem Preisgericht in Wien wurden alle jene Rothweine und darunter besonders manche deutsche nur deshalb nicht prämiirt, weil sie zu wenig Gerbstoff enthielten.

III. Gährung des Mostes und jungen Weines.

Nach dem Zerstampfen der Trauben tritt je nach dem Wärmegrad bald stärker bald schwächer die Gährung ein. Ueber die Gährung und die dabei auftretenden Erscheinungen wurden in dem letzten Jahrzehend besonders von Pasteur, Liebig, A. Mayer, Rees, Brefeld, Moritz, Fitz, Rössler und Traube eingehende Untersuchungen ausgeführt, die ohne Zweifel mit der Zeit auch für die Behandlung des Weines grosse Bedeutung erlangen werden. Bis jetzt ist indess der Einfluss dieser Untersuchungen auf die Weinproduction ein sehr geringer gewesen.

[1]) Neubauer, Ann. d. Oenol. II, 21. [2]) S. Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 von der Centralcommission des deutschen Reiches, I, Heft 3, 89.

Ich begnüge mich deshalb einige Sätze anzuführen, welche auch für die Behandlung und Beurtheilung der Weine wichtig sind. (Vergl. auch den Aufsatz: Spiritusfabrikation von Dr. Max Märcker. Abschnitt Alkoholgährung. Bd. II, S. 211 dieses Berichts.)

Die Gährung wird durch die Hefezellen bedingt und steht mit dem Leben derselben in engstem Zusammenhang. Bei dieser Gährung entsteht nach Pasteur ausser Weingeist und Kohlensäure immer eine gewisse Menge Glycerin, Bernsteinsäure und Essigsäure. Die Menge der beiden ersteren steht immer annähernd in einem gewissen Verhältniss zum vergohrenen Zucker und zwar wurden von 100 Thln. des letzteren 2·5 bis 3·6 Thle. Glycerin und 0·4 bis 0·7 Thle. Bernsteinsäure erhalten; langsam verlaufende Gährung scheint indess das Entstehen dieser beiden Körper bis auf einen gewissen Grad zu begünstigen.

Da Glycerin und Bernsteinsäure offenbar auch aus Zucker entstehen, so kann selbstverständlich aus einer gegebenen Menge Zucker nicht so viel Weingeist entstehen, als nach der früheren Annahme, dass der Zucker geradezu in Weingeist und Kohlensäure zerfalle, berechnet wurde. Nach den Versuchen von Pasteur entstehen aus 100 Thln. Traubenzucker nur etwa 48·3 Thle. Weingeist und 46·4 Thle. Kohlensäure. Bei Rohrzucker, der 5 p. C. ärmer ist an Wasser, wird man also etwa 50·5 p. C. Weingeist erhalten.

Die eingehendsten botanischen Untersuchungen über Gährungshefe verdanken wir Rees [1]). Derselbe unterscheidet *Saccharomyces cervisiae*, Bierhefe, Ober- und Unterhefe, und *S. ellipsoideus, S. apiculatus, S. Pastorianus, S. conglomeratus*, und *S. exiguus.* Diese verschiedenen Hefesorten kommen in gährendem Wein vor, am verbreitetsten ist *S. ellipsoideus.* Nach Rees ist an der Gährung des Rothweins wahrscheinlich noch ein anderer Pilz betheiligt, der von anderer Seite *S. Reesii* genannt wurde. Ob und wie weit die Verschiedenheit der Hefepilze Einfluss auf die Eigenschaften, besonders auf den eigenen Geschmack der einzelnen Weinsorten (auf die sogenannte Gähre) hat, ist noch nicht festgestellt.

Da die Gährung an das Leben der Hefezelle gebunden ist und jedes Leben einen gewissen Verbrauch von Nahrungsstoffen voraussetzt, so ist klar, dass die Intensität und die Dauer der Gährung davon abhängig sein muss, ob jene Stoffe vorhanden sind, welche der Hefe als Nahrung dienen können. Die eingehendste Untersuchung über die Frage, welche Stoffe zur Ernährung der Hefe nöthig sind, hat Dr. A. Mayer [1]) ausgeführt. Hiernach sind als Aschenbestandtheile Phosphorsäure, Kali und Magnesia sicher nöthig. Calcium ist wahrscheinlich, Kieselerde,

[1]) Rees, Botanische Untersuchungen über die Alkoholgährungspilze. Leipzig 1870 u. Ann. d. Oenol. II, a. e. O. [2]) Mayer, Lehrbuch d. Gährungschem. 106 u. f.

Eisen, Natron und Chlor sind sicher entbehrlich. Ohne schwefelsaure Salze findet die Gährung statt, doch ist wahrscheinlich, dass die Hefe des Schwefels bedarf, obschon es durch den Versuch noch nicht nachgewiesen ist. Den Kohlenstoff erhält die Hefe aus dem Zucker, den Stickstoff kann sie als Ammoniak aufnehmen und zum Aufbau ihres Körpers verwerthen, doch findet hierbei die Gährung weniger gut statt, als wenn andere geeignetere Stickstoffverbindungen vorhanden sind.

Im Saft der Trauben sind die Nährstoffe der Hefe gewöhnlich in weit grösserer Menge vorhanden, als es zum Vergähren des Zuckers nöthig wäre. Bei Versuchen von Pasteur und von Mayer fand bei Lösungen von Zucker und Nährstoffen eine Vermehrung der Hefe (auf Trockensubstanz berechnet) von 1 bis 3 p. C. des gebildeten Alkohols statt. Bei Lüftungsversuchen fand Blankenhorn [1]) bei Gährungen von Most erheblich grössere Mengen Hefe, ebenso fand Mayer bei der Gährung von Most eine Vermehrung der Hefe von 18·2 p. C. des Alkohols. Ohne Zweifel hätte diese Menge Hefe auch genügt, weit mehr Zucker zu vergähren. Aus diesem Grunde vergähren denn auch noch ganz erhebliche Mengen Zucker, welche dem Moste zugesetzt werden.

Eine ganz hervorragende Einwirkung auf die Gährung haben Luft und Wärme; da indess beide auch sonst grossen Einfluss auf die Entwickelung und Haltbarkeit des Weines ausüben, so ziehe ich vor, sie in besonderen Abtheilungen zu besprechen.

IV. Einwirkung der Luft auf den Most und den Wein.

Schon im Alterthume war bekannt, dass der Wein durch die Luft zerstört werden kann, und wurden, um dieselbe abzuhalten, die Deckel der Gefässe mit Thon, Pech u. s. w. zugekittet, Oel auf den Wein gegossen oder die Gefässe in Sand eingegraben. Von jener Zeit bis vor wenigen Jahren wurde allgemein als einer der wichtigsten Grundsätze aufgestellt, dass die Luft möglichst vom Wein abgehalten werden soll. Dennoch gab es immer und giebt noch jetzt viele Praktiker, welche absichtlich die Fässer des noch gährenden Weines nicht ganz anfüllten, damit die Luft einwirke, weil nach ihrer Ansicht der Wein sich dann früher kläre und haltbarer werde. Erst eingehenderen Untersuchungen der letzten Jahrzehnte war es vorbehalten, eine Lösung für diesen scheinbaren Widerspruch zn bringen.

Schon van Helmont [2]) machte die Beobachtung, dass der Saft von Johannisbeeren ohne Wirkung der Luft nicht in Gährung übergeht.

[1]) Blankenhorn, Ann. d. Oenol. I, 27, 217. [2]) Pasteur, Etudes sur le vin, 83.

Gay-Lussac fand später, dass auch beim Traubensaft die Gährung ohne Luft beziehungsweise Sauerstoff nicht eintritt, dass aber eine sehr kleine Menge Luft genügt, dieselbe einzuleiten und dass zum weiteren Verlauf der Gährung Sauerstoff nicht mehr nöthig ist.

Pasteur[1]) wies darauf hin, dass die Luft in dreifacher Weise auf den Wein einwirken könne. Einmal dadurch, dass sie die Keime der Hefe und anderer später noch zu besprechender Pilze zuführt, zweitens dass sie unter Mitwirkung dieser Pilze Veränderungen des Mostes und des Weines hervorruft, die bald nützlich (Hefe), bald schädlich (Kahm, Essigpflänzchen u. s. w.) sein können, und endlich, dass durch den Sauerstoff der Luft Bestandtheile des Weines unmittelbar eine Veränderung erleiden.

In Lothringen werden schon seit sehr langer Zeit zur Darstellung des sogenannten Schaufelweines die zerstampften Trauben während 24 bis 48 Stunden mit Schaufeln durcheinandergearbeitet und wird so ein Wein erhalten, der angeblich stärker ist, jedenfalls mehr Bouquet und mehr specifischen Weingeruch besitzt, als nichtgeschaufelter Wein aus gleichen Trauben. Ueber die Art und Weise wie dies sogenannte Schaufeln des Weines wirkt, war und ist man heute noch nicht ganz im Klaren. Die frühere Annahme von Niklés, dass hierbei viel Wasser verdunste, hat sich später als unrichtig erwiesen, dagegen liegt es sehr nahe, anzunehmen, dass, wenn die Hülsen, Kämme und Kerne länger in dem Saft der Trauben bleiben und die Berührung durch das fortwährende Umarbeiten vermehrt wird, dann mehr Bestandtheile derselben aufgelöst werden, die ohne Zweifel auf Geruch und Geschmack des Weines einen erheblichen Einfluss ausüben können.

Nach den Arbeiten von Pasteur hat man die Wirkung des Schaufelns vorzugsweise der vermehrten Zufuhr von Luft zugeschrieben und wurde man an verschiedenen Orten, eben durch jene Arbeiten von Pasteur und durch die langjährigen günstigen Erfahrungen mit diesem Schaufeln des Weins veranlasst, Untersuchungen und Versuche über den Einfluss der Luft auf den Wein auszuführen. Besonders hat Dr. A. Blankenhorn[2]) viele Versuche ausgeführt, auf die Wichtigkeit des Lüftens von Most und jungem Wein hingewiesen und die Ergebnisse sonstiger Versuche mitgetheilt. Das Lüften wurde hierbei gewöhnlich mit der L. von Babo'schen[3]) Mostpeitsche, mit der von A. Blankenhorn beschriebenen Luftpumpe oder ähnlichem Apparat vorgenommen. Diese Versuche bezogen sich vorzugsweise auf den Einfluss der Luft auf die Gährung und kann man nach denselben annehmen, dass durch das Lüften die Hefebildung und mit ihr die Gährung beschleunigt wird, dass man dadurch früher einen fertigen Wein erhält, der auch später

[1]) Pasteur, Etudes sur le vin 84. [2]) Blankenhorn, Ann. d. Oenol. a. v. O. [3]) Babo, Ebendaselbst I, 16.

nicht oder weniger in Gährung übergeht, weil mehr Hefe ausgeschieden und die erste Gährung besser zu Ende geführt wurde.

Es ist klar, dass schon diese Ergebnisse für die praktische Weinbereitung von grossem Werth sind. Wenn es gelingt, die Gährung ohne Nachtheil des Productes früher und sicher zu Ende zu führen, so ist schon der Gewinn des Producenten an Zeit und Geld sehr gross; noch viel wichtiger ist es aber, wenn durch die Vermehrung der Hefe mehr stickstoffhaltige Bestandtheile entfernt werden und der Zucker in wenigen Monaten so weit vergährt als er in einem gegebenen Wein vergähren kann, was ohne Lüftung bei manchen Weinen erst nach mehreren Jahren der Fall ist. Solche sogenannte fertige Weine sind für den Grosshandel geeigneter und sind ohne Zweifel viel weniger Krankheiten ausgesetzt als Weine, die reicher an stickstoffhaltigen Bestandtheilen und an noch vergährbarem Zucker sind.

Die unmittelbar chemische Einwirkung des Sauerstoffs auf die Bestandtheile des Weines ist auch durch die neueren Forschungen nicht genügend aufgeklärt worden, doch so viel lässt sich mit Bestimmtheit annehmen, dass dieser Einfluss ein sehr wichtiger ist und dass Pasteur nicht unrecht hat, wenn er sagt: „*C'est l'oxigène qui fait le vin.*" Mulder[1]) weist darauf hin, dass das Entstehen des Bodensatzes in Portwein durch die Einwirkung der Luft auf Gerbstoff bedingt werde und nimmt an, dass die gelbe Farbe des Weissweines von einer durch Oxydation vorhandener Stoffe entstandenen Humussäure herrühre.

Berthelot[2]) fand bei seinen Untersuchungen nur ungünstige Wirkung der Luft auf den Wein; er sagt:

„Bei näherer Verfolgung des Einflusses des Sauerstoffes fand ich:

1. dass der Sauerstoff anfänglich sich löst, ohne eine Verbindung einzugehen, aber
2. nach 3 bis 4 Minuten sind 10·5 cbcm, das ist $^2/_3$ der ganzen absorbirten Menge, völlig verschwunden, und können nicht wieder durch Kohlensäure deplacirt werden. Diese Menge reicht schon hin, um das Bouquet in einem Liter Thorin ganz zu verändern;
3. der ersten raschen Absorption folgt eine verlangsamte, so dass nach zwei Tagen weitere 10 cbcm, nach zwei weiteren Tagen 4 bis 5 cbcm Sauerstoff u. s. w. verschwinden. Zugleich wird die rothe Farbe lebhafter, das Blau aber erscheint wie zerstört.

Die Sauerstoffabsorption wird durch höhere Temperatur bescheunigt und eine fast momentane wird sie durch Hinzufügung eines Alkali.

So oft ein fertiger Wein, mit Sauerstoff geschüttelt, diesen zum Theil absorbirt behielt, ohne dass er in eine Verbindung ein-

1) Mulder, Chem. d. Weines 214. 2) Berthelot, Compt. rend. LVII, 795 u. 983; LVIII, 80 u. 292; Dingl. pol. J. CLXXIV, 149.

trat, und wenn dieser Zustand einige Zeit angehalten hat, konnte man annehmen, dass er den schalen Geschmack habe, und die Annahme bestätigte sich stets. Uebrigens ist es eine altbekannte Annahme, dass der Wein, der Luft ausgesetzt, verderbe."

Die Schlüsse, welche Pasteur [1]) aus seinen Untersuchungen über die chemische Wirkung des Sauerstoffs auf den Wein zieht, lassen sich kurz in folgenden Sätzen ausdrücken:

1. Der Most enthält keinen freien Sauerstoff, kommt er mit Luft in Berührung, so löst er davon auf, der Sauerstoff verbindet sich aber in kurzer Zeit mit oxydirbaren Körpern des Mostes;
2. der Most unreifer Trauben scheint weniger Sauerstoff aufzunehmen, als der Most reifer Trauben;
3. durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft wird die Farbe des Mostes geändert; er geht von Farblos in Gelbbraun über. Zugleich nimmt der Most, wenn er nicht filtrirt ist, im Augenblick, wo die Gährung beginnt, einen angenehmen, ätherischen Geruch an. Dieser Geruch scheint mit der langsamen Lüftung im Zusammenhang zu stehen;
4. der Wein enthält unmittelbar nach der Gährung nur Kohlensäure, aber keine Spur eines anderen Gases, er enthält aber verschiedene sehr oxydirbare Körper;
5. der alte Wein enthält ebenfalls keinen Sauerstoff, wohl aber bemerkliche Mengen Stickstoff und weniger Kohlensäure als der neue Wein;
6. wird vom jungen Wein immer die Luft abgehalten, so behält er Farbe und Geschmack des jungen Weines, auch wenn er jahrelang aufbewahrt oder monatelang der Sonne ausgesetzt wird;
7. die Farbveränderung des Weissweines und des Rothweines sowie das Entstehen des braunen Bodensatzes werden durch Einwirkung der Luft bedingt. Alle Niederschläge, die in einem nicht kranken Weine entstehen, sind ausschliesslich durch den Sauerstoff erzeugt (Ausnahme Weinstein);
8. der Sauerstoff der Luft wird vom Wein aufgelöst und verbindet sich erst nach und nach mit Bestandtheilen desselben. Der erste Einfluss des Sauerstoffs ist wesentlich anders als derjenige, der nach einer gewissen Zeit zu erkennen ist, wenn der Wein vor neuer Oxydation geschützt war. Nachdem der Wein abgelassen, verschickt oder in Flaschen gefüllt wurde, soll er deshalb ausruhen, bevor man seine Qualität beurtheilen kann;
9. der Geschmack des fertigen Weines, aber auch der Geschmack des alten Weines (Firn) wird durch die Luft hervorgerufen;

[1]) Pasteur, Etudes sur le vin 84.

10. es giebt im Wein ursprüngliches und entstandenes Bouquet, letzteres wird fast ausschliesslich durch den Sauerstoff der Luft erzeugt, ist also abhängig von der Art der Behandlung des Weines;
11. die schädliche Wirkung der Luft auf den Wein findet besonders durch Mitwirkung von den Pilzen *Mycoderma vini* und *Mycoderma aceti* statt (siehe hierüber bei Krankheiten des Weines).

Nach meinen Untersuchungen über das Braunwerden des Weissweines und das Verblassen beziehungsweise Braunwerden des Rothweines glaube ich mich zu folgenden Schlüssen berechtigt [1]):

1. Die Stoffe, welche die mehr oder weniger dunkle Farbe des Weissweines bedingen, sind besonders in den Kämmen und Kernen enthalten, die Weine, welche auf den Trestern vergähren, werden daher an der Luft dunkler von Farbe;
2. bei faulen Trauben wird, wenn die Vergährung auf den Trestern stattfindet, so viel jener Masse aufgelöst, dass das eigentliche Braunwerden des Weines auftreten kann;
3. diese Veränderung des Weissweines steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Einwirkung der Luft. Der Wein wird zuerst braun, nach und nach wird er trüb, es bildet sich ein brauner Niederschlag. Mit dieser Farbveränderung, noch mehr, sobald der Niederschlag zu entstehen beginnt, ändern sich Geruch und Geschmack des Weines;
4. durch Reduction kann der braune Körper, so lange er nicht unlöslich geworden ist, wieder entfärbt werden. Es kann dies geschehen durch Gährung oder durch Zusatz von Zink und Schwefelsäure, so dass sich Wasserstoff entwickelt. Ferner durch Zusatz von Eisenvitriol, besonders aber von schwefliger Säure;
5. wird ein durch die Luft braun gewordener Wein durch Gährung mit wenig Hefe oder durch Wasserstoff entfärbt, so wird er durch Einwirkung der Luft wieder braun;
6. wird solchem Wein, welcher an der Luft braun wird, schweflige Säure beigemischt, bevor er braun ist, so wird er nicht braun; brauner Wein wird durch schweflige Säure dauernd entfärbt, wenn die braunen Stoffe nicht bereits unlöslich geworden sind;
7. die Menge schwefliger Säure, welche hierzu nöthig ist, ist ausserordentlich gering; es genügen 0·00027 bis 0·0008 Thle. schwefliger Säure, um 100 Thle. Wein vor dem Braunwerden zu schützen oder braunen Wein zu entfärben;

[1]) Nessler, Behandlung d. Weines 126. Obschon diese Untersuchungen in Beziehung auf eine Krankheit des Weines ausgeführt wurden, sie also bei der Besprechung der Krankheiten der Weine zu erwähnen sind, so ziehe ich doch vor, dieselben hier näher zu besprechen, weil sie auch zur Lösung der Frage über Einwirkung der Luft beitragen können.

8. durch Eiweiss, ebenso durch genügende Menge gesunder Hefe kann solcher Wein vor dem Braunwerden geschützt und bereits braun gewordener Wein entfärbt werden.

Es ist also nach all dem nicht zu bezweifeln, dass die Luft günstigen und schädlichen Einfluss auf die Entwickelung des Weines ausüben kann und dass es in hohem Grad geboten ist, durch Versuche und Untersuchungen womöglich festzustellen, ob und in wie weit vermehrte Zufuhr von Luft bei der Bereitung des Weines von Vortheil ist. Es lässt sich indess nicht verkennen, dass der praktischen Ausführung, ganz besonders der richtigen Beurtheilung der einzelnen Weine, ob und wie stark sie zu lüften sind, grosse, kaum zu überwindende Schwierigkeiten entgegenstehen. Wir wissen, dass die Körper, welche wir aus dem Pflanzenreich im praktischen Leben verwenden, einer steten wenn auch langsamen Veränderung unterworfen sind. Ganz allgemein findet hierbei durch Einwirkung der Luft zuerst eine Verbesserung des Körpers (z. B. Taback) statt; es tritt ein Culminationspunkt ein, von wo an die Gegenstände durch die Einwirkung der Luft oder das Lagern nicht mehr besser, sondern schlechter werden. Ganz dasselbe ist beim Wein der Fall, sofern er in Gefässen aufbewahrt wird, welche den Zutritt der Luft nicht ganz abschliessen. Dieser Culminationspunkt tritt aber bei verschiedenen Weinen nach sehr verschieden langer Zeit ein. Während z. B. geringe Weine aus Algier oder dem Departement de l'Herault nach drei Jahren oft schon zu alt sind, wird der Rheinwein erst nach 6 bis 8 und mehr Jahren in den Handel gebracht, ohne schon den Culminationspunkt überschritten zu haben. Aber nicht nur die allgemeinen Eigenschaften des Weines einer Gegend sind hier maassgebend, sondern auch mit jedem Jahr, mit jeder besonderen Behandlung des Weines treten wieder Verschiedenheiten auf. Pasteur hat darauf hingewiesen, dass der Most unreifer Trauben weniger Sauerstoff aufnimmt; ohne Zweifel nehmen dagegen nach den oben angeführten Untersuchungen die Weine mehr Sauerstoff auf, wenn sie länger mit Kämmen und Kernen in Berührung, besonders aber, wenn die Trauben ganz oder theilweise faul waren.

Jede zu starke Zufuhr von Luft kann schädlich sein. Sobald jene Stoffe, die durch Oxydation zum Vortheile des Weines entfernt oder umgeändert werden, mit Sauerstoff gesättigt sind, werden andere Stoffe zerstört oder umgeändert, welche dazu beitrugen, die Güte des Weines zu erhöhen. Bei den von Berthelot beschriebenen Versuchen wurden wohl solche Weine verwendet, welche den Culminationspunkt bereits erreicht hatten. In der Praxis der Weinbereitung und Weinbehandlung ist es allgemein bekannt, dass sogenannte fertige Weine möglichst vor Luft zu schützen sind.

Schliesslich will ich hier bei der Einwirkung der Luft auf den Wein noch ein Mittel kurz besprechen, das allgemein angewandt wird, um

die Einwirkung der Luft zu vermindern. Es ist dies die schweflige Säure. Die Fässer werden eingebrannt, wenn sie leer bleiben, um das Schimmeln derselben zu verhindern, und wenn sie gefüllt werden, um die Bildung von Kahm-, Essig- und anderen Pflänzchen abzuhalten.

Ich habe ferner oben angeführt, dass durch schweflige Säure die braunwerdenden Stoffe diese Eigenschaft verlieren; sie werden durch Einwirkung der Luft nicht mehr braun, auch wenn man die schweflige Säure entfernt. Die Weine bleiben hierdurch also heller von Farbe; ausserdem wird ihnen durch diese Säure auch der ganze Charakter des jungen Weines mehr erhalten. Da im jetzigen Weinhandel vorzugsweise nur junge, aber fertige Weine verlangt werden, so wird auch die schweflige Säure ziemlich allgemein angewandt, um die alternde Wirkung der Luft aufzuheben, oder doch zu vermindern.

V. Einwirkung der Wärme auf die Entwickelung des Weines.

Alle Veränderungen des Weines werden wie andere chemische Processe durch höheren Wärmegrad beschleunigt, durch niedereren Wärmegrad verzögert, so dass in vielen Fällen mit niederem Wärmegrad und längerer Zeit dasselbe erreicht wird, als durch höheren Wärmegrad und kürzere Zeit. In anderen Fällen treten aber durch zu niederen oder durch zu hohen Wärmegrad Missstände ein, welche durch die Zeit nicht ausgeglichen werden können.

Ich habe früher schon darauf hingewiesen, dass der Rothwein bis auf einen gewissen Grad vergohren sein muss, bevor er von den Trestern abgekeltert wird, und dass, wenn der Wärmegrad zu nieder (unter etwa 10^0 C.) ist, die Gährung zu langsam verläuft, der Wein aber während der langen Zeit der Gährung eine grosse Menge der sogenannten Extractivstoffe auflöst, die später unlöslich werden, und einen, zuweilen den grösseren Theil des Farbstoffes herausfällen, so dass man nach einigen Jahren einen braunen statt rothen Wein erhält [1]). Ein guter und zugleich genügend gefärbter Rothwein, der besonders nicht immer wieder trüb wird, ist deshalb bei kaltem Spätjahr nur zu erhalten, wenn die zerstampften Trauben erwärmt werden oder die Gährung in einem geheizten Local stattfindet [2]).

Liebig hat seiner Zeit empfohlen, nach Analogie der untergährigen Biere auch die Weine bei niederem Wärmegrad und unter freier Einwirkung der Luft vergähren zu lassen. Eine Reihe von Versuchen

[1]) Für betreffende Versuche s. Nessler, Behandlung d. Weines 24.

[2]) Nach dem Druck obiger Zeilen fand ich, dass vorzugsweise die Säure zur Lösung des Farbstoffes beiträgt und dass die Löslichkeit des letzteren, je nach dem Wärmegrad, ausserordentlich verschieden ist. S. Weinlaube Nro. 7, 1876.

wurden sowohl von L. von Babo als bei dem Fürsten Metternich ausgeführt, die ein günstiges Ergebniss hatten; der Wein wurde besser als der in gewöhnlicher Weise behandelte Wein. Andere Versuche fielen sehr ungünstig aus und heute wird nirgends mehr das Verfahren von Liebig beobachtet, wohl deshalb, weil es zu schwer ist, auf so lange Zeit, wie es beim Wein nöthig ist, einen gleichen, niederen Wärmegrad herzustellen und die schädliche Einwirkung der Luft, besonders die Bildung von *Mycoderma vini* und *Mycoderma aceti* in offenen Gefässen abzuhalten.

Die Frage, ob es besser ist, den Wein bei niedererem oder höherem Wärmegrad vergähren zu lassen, ist noch nicht für alle Weine mit Bestimmtheit zu beantworten. Bei den hochfeinen Rheinweinen ist man immer noch geneigt, dem niederen Wärmegrad (unter 15° C.) den Vorzug zu geben, weil man annimmt, dass sich mehr Bouquet entwickelt, oder dass sich weniger davon verflüchtige als es vielleicht bei höherem Wärmegrad der Fall sein könnte. Bei besseren Mittelweinen zieht man einen Wärmegrad von 15 bis 20° C. vor, weil der Wein rascher und vollkommener vergährt, daher früher verkäuflich wird und später weniger leicht durch Nachgährung oder auch durch Krankheiten eine Veränderung erleidet.

Durch die Verschiedenheit des Wärmegrades bei der Gährung wird hier und da veranlasst, dass gleiche Trauben aus demselben Rebfeld, denselben Tag geherbstet, doch wesentlich verschiedenen Wein geben können. Werden die Trauben Morgens früh geherbstet, so hat der Most oft nur 3 bis 4° Wärme, er geht nur sehr langsam in Gährung über; der Wärmegrad wird bei dieser sehr langsamen Gährung nicht gesteigert und der Wein ist zur Zeit, wo abgelassen wird, nicht vergohren, er hat mehr Anlagen krank zu werden, beginnt später wieder zu gähren, wird trüb u. s. w. Werden die Trauben gegen Mittag geherbstet, so hat der Most oft einen Wärmegrad von 12 bis 14°, er geht in starke Gährung über, der Wärmegrad wird hierdurch noch gesteigert, man erhält früh einen fertigen und haltbaren Wein. Noch viel grösseren Einfluss kann dieser Umstand aus den früher erwähnten Gründen auf den Rothwein haben. Solche Verschiedenheit von zwei Weinen, von welchen man erwartet, dass sie gleich werden sollen, giebt oft zu ganz unrichtigen Vermuthungen Anlass und nur selten findet der Weinproducent die wirkliche Ursache derselben.

Untersuchungen über den Einfluss der Wärme auf die Gährung haben A. Blankenhorn und J. Moritz[1]) ausgeführt, hiernach steigt die Gährungsintensität bis zu 35°. Von 15 bis 25° ist eine irgend erhebliche Verschiedenheit des Gährungsproductes chemisch nicht nachzuweisen. Bei höherem Wärmegrad bleibt mehr Zucker unvergohren

[1]) Moritz, Ann. d. Oenol. III, 9.

zurück. Die Bildung von Säure scheint zwischen 15 und 30⁰ von dem Wärmegrad unabhängig zu sein.

Nach Berthelot[1]) steht die Bildung von Aetherarten durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole in einem bestimmten Verhältniss zur Menge der vorhandenen Säuren und der vorhandenen Alkohole. Erst nach Jahren sei diese Aetherbildung beendet, sie werde aber beschleunigt durch Wärme und verzögert durch Kälte.

Wie erwähnt nimmt Pasteur an, dass ein Theil des Bouquets durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf Bestandtheile des Weines gebildet wird. Diese Einwirkung der Luft auf den Wein sowie die Aenderung der Farbe und die Abscheidung unlöslicher Stoffe findet ohne allen Zweifel bei höherem Wärmegrad ebenfalls rascher statt als bei niedererem Wärmegrad. Aus all diesen Gründen wird ein Wein früher reif, um in Flaschen abgezogen und in denselben als fertiger Wein verkauft werden zu können, wenn man dafür sorgt, dass er bei seinem Lagern immer einem genügend hohen Wärmegrad ausgesetzt ist. In südlichen Ländern kommt diese Frage weniger in Betracht, da dort schon genügend Wärme auf den Wein einwirkt. In nördlicher gelegenen Städten, wo grosser Weinhandel betrieben wird, wie z. B. in Hamburg, sorgt man aber durch Heizen der Lagerräume dafür, dass der Wein immer einen Wärmegrad von 12 bis 15⁰ habe, und wurde mir dort mitgetheilt, dass man dadurch erreicht, die Weine um ein Jahr früher so reif zu haben, wie sie für den Grosshandel verlangt werden.

Wir sehen also, dass durch erhöhte Zufuhr von Luft und durch Erhöhung des Wärmegrades, wenn dieser zu niedrig ist, eine Beschleunigung der Entwickelung des Weines erzielt wird.

Auf der anderen Seite wissen wir, dass durch die Luft der Wohlgeschmack des Weines entfernt werden kann und dass ebenso wie die günstige Entwickelung auch die Krankheiten und somit das Verderben des Weines durch höheren Wärmegrad beschleunigt werden können. Künstliche Zufuhr von Luft und Erhöhung des Wärmegrades bei und nach der Gährung verlangen also an und für sich grösste Aufmerksamkeit.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch ein sehr niederer Wärmegrad einen erheblichen Einfluss auf den Wein ausüben kann.

Im Saft der Trauben ist fast immer mehr Weinstein enthalten als nach dem Entstehen von Weingeist im Wein gelöst bleiben kann, es scheidet sich deshalb bei oder nach der Gährung Weinstein ab und der junge Wein ist eine gesättigte Lösung von Weinstein. Da der Weinstein bei höherem Wärmegrad in grösserer, bei niederem Wärmegrad in kleinerer Menge löslich ist, so muss ein Wein, der während der Gährung und während dem Lagern immer einem höheren Wärmegrad ausge-

[1]) Compt. rend. LVII, 231, 281.

setzt ist, mehr Weinstein enthalten, als ein sonst gleicher Wein, auf welchen schon ein niederer Wärmegrad eingewirkt hat. Wird daher ein Wein unter den niedersten Wärmegrad abgekühlt, dem er schon ausgesetzt war, so scheidet sich Weinstein aus dem Wein ab. Ich erhielt eine grössere Anzahl Proben älterer und jüngerer Weine aus Griechenland, welche sämmtlich eben durch Abscheiden von Weinstein schon auf der Reise hierher trüb wurden.

Da der Weinstein dem Wein einen etwas rauhen Geschmack ertheilt, so wird der Wein milder, wenn er einem niederen Wärmegrad ausgesetzt wird und sich dabei Weinstein abscheidet.

Nach den Untersuchungen von Berthelot und A. de Fleurieu [1]) und nach meinen Weinsteinbestimmungen [2]) ist der ältere Wein sehr häufig nicht mit Weinstein gesättigt, was daher rühren kann, dass der Wein schon einem erheblich niedereren Wärmegrad ausgesetzt war und der in Krystallen abgeschiedene Weinstein sich nicht wieder löste, oder aber es wurde von dem Weinstein im Wein zersetzt. Eine solche Zersetzung von Weinstein durch Pilze hat denn auch Neubauer [3]) nachgewiesen.

Ausser dem Weinstein können noch andere, nicht näher bekannte Bestandtheile des Weines durch Kälte abgeschieden und so ein Trübwerden desselben bedingt werden. Ich verweise auf den späteren Abschnitt „Trübwerden der Weine".

VI. Krankheiten der Weine.

1. Abnahme des Weingeistes und Bildung von Essigsäure im Weine.

Die Thatsache, dass der Wein in einem nicht vollen Gefäss an Stärke abnimmt und zuweilen sauer wird, ist schon längst bekannt und hat man das Verschwinden des Weingeistes dem Verflüchtigen desselben und die Essigbildung einer eigenen sauern Gährung zugeschrieben.

Chaptal vermuthete schon, dass der Kahm (*fleurs du vin*) aus Pflanzen bestehe und sagt von ihm, dass er immer das Sauerwerden des Weines anzeige und ihm vorausgehe, dass er ferner je nach dem Gehalt an Extractivstoffen stärker oder weniger stark auftrete.

Erst Pasteur hat bestimmter nachgewiesen, dass sowohl das Schwächerwerden des Weines als die Bildung von Essig mit dem Vorhandensein mikroskopischer Pflänzchen zusammenhänge. Er unterscheidet *Mycoderma vini* und *Mycoderma aceti*, welche beide sich an

[1]) Fleurieu, Compt. rend. LVII, 394. [2]) Nessler, Der Wein, seine Bestandtheile u. s. w. 8. [3]) Neubauer, Ann. d. Oenol. 1872, 85.

der Oberfläche des Weines entwickeln. Unter ihrer Mitwirkung findet die Oxydation des Weingeistes statt und zwar wird durch *Mycoderma vini* der Weingeist zu Kohlensäure und Wasser, durch *Mycoderma aceti* zu Essigsäure verbrannt.

Im Vergleich zur Zerstörung des Weingeistes unter Mitwirkung von *Mycoderma vini* ist die Verflüchtigung des Weingeistes bei einem nicht vollen und offenen Gefäss verschwindend klein. Bei einem Versuch [1]) verschwanden in einem Gefäss von 1 Dl unter Mitwirkung von *Mycoderma vini* in sechs Tagen 5 Vol.-Proc. Weingeist, während der gleiche Wein in gleichem offenen Gefäss nach derselben Zeit wie vorher 11 Vol.-Proc. Weingeist enthielt.

Die Keime dieser Pflänzchen sind ohne Zweifel in der Luft enthalten und entwickeln sich da, wo die äusseren Verhältnisse hierzu günstig sind. Wenn in demselben Keller auf dem einen Wein *Mycoderma vini*, auf dem anderen *Mycoderma aceti* und auf dem dritten Wein weder das eine noch das andere oder auch beide entstehen, können wir annehmen, dass in den meisten Fällen in der Beschaffenheit des Weines die Ursache zu suchen ist. Es haben hierauf Einfluss: Vorhandensein schwefliger Säure, Gehalt an Weingeist, an Zucker und an stickstoffhaltigen Bestandtheilen.

Die schweflige Säure wird in der Weise in den Wein gebracht, dass man Schwefel im leeren Fass verbrennt und dann den Wein einfüllt. Die Menge schwefliger Säure, die vom Wein aufgenommen wird, richtet sich nach der Menge verbrannten Schwefels und darnach, ob das Fass ganz oder nur theilweise gefüllt wird. Füllt man das eingebrannte Fass nur theilweise mit Wein und spundet zu, so wird vom letzteren viel mehr schweflige Säure aufgenommen, als wenn man das Fass ganz anfüllt. Nach meinen Untersuchungen [2]) nimmt der Wein beim Füllen des Fasses für je 1 g Schwefel, welcher in einem Hectoliter Fassraum verbrannt wird, etwa 0·00034 p. C. seines Gewichtes an schwefliger Säure auf. In verschiedenen Weingegenden und je nach der Beschaffenheit des Weines wird verschieden viel Schwefel zum Einbrennen der Fässer verwendet. Nehmen wir an, es werde, wie es häufig geschieht, eine Schwefelschnitte von 20 g in einem Fass von 10 Hl verbrannt, so nimmt der Wein etwa 0·00068 p. C. seines Gewichtes schweflige Säure auf. Nach den oben angedeuteten Untersuchungen genügten schon 0·00021 p. C. schweflige Säure, um bei Vorhandensein von wenig Hefe die Gährung zu verhindern. Ohne Zweifel wird auch *Mycoderma vini* so lange nicht auf dem Wein entstehen, als dieser Gehalt an schwefliger Säure vorhanden ist.

In Beziehung auf den Weingeistgehalt ist längst bekannt, dass

[1]) Nessler, Die Behandlung d. Weines 38. [2]) S. Weinlaube 1872, Nro. 10, 11 u. 13, und Nessler, Behandlung d. Weines 90.

auf starken Weinen kein Kahm entsteht. Bei meinen Untersuchungen [1]) ergab sich nur, dass auf gewöhnlichem, nicht zuckerhaltigem Wein *Mycoderma vini* nur bei einem Weingeistgehalt unter 12 Vol.-Proc., *Mycoderma aceti* noch bei einem Gehalt bis zu 13·4 Vol.-Proc. sich entwickelte, bei höherem Weingeistgehalt als 13·5 Vol.-Proc. hört auch die Entwickelung von *Mycoderma aceti* auf.

Bei grösserem Zuckergehalt des Weines scheinen die Pilze auch auf weingeistreichen Flüssigkeiten zu gedeihen. Aus England erhielt ich unter dem Namen Flower-Sherry einen Wein von 14 Vol.-Proc. Weingeist, auf welchem sich *Mycoderma vini* entwickelte. Man gab mir an, dass solche Xeresweine in England besonders geschätzt seien. Es ist übrigens eine allgemein bekannte Thatsache, dass Weine, die noch unvergohrenen Zucker enthalten, unter sonst gleichen Verhältnissen diesen und anderen Krankheiten mehr ausgesetzt sind, als Weine, in welchen der Zucker vergohren ist.

Als älteste Mittel, den Wein vor der schädlichen Einwirkung der Luft zu schützen, haben wir das Aufgiessen von Oel und das Mischen des Mostes mit Terpentin und anderen Harzen zu erwähnen. Die Wirkungsweise des Oeles, das in Italien noch häufig angewandt wird, ist sehr leicht zu verstehen. Dasselbe breitet sich auf dem Wein aus, hindert die Bildung der Mycodermen und hält die Luft ab. In der Türkei und in Griechenland wird heute noch weitaus dem grössten Theil des dort zu consumirenden Weines Terpentin zugesetzt. Ich sah in Griechenland etwa 200 g dicken Terpentin dem Hectoliter Wein zusetzen. Der Geschmack des Weines wird dadurch so wesentlich geändert, dass ein Nichtkenner dieses sogenannten Resinatweines denselben nicht mehr für einen Wein halten wird. Mit genügend Wasser gemischt giebt er indess ein leidlich gutes Getränk.

Diese Harze können nun in verschiedener Weise wirken; entweder sie wirken als Gifte für diese kleinen pflanzlichen Gebilde ähnlich der schwefligen Säure, oder aber — und das scheint mir das Wahrscheinlichere — der mit Harz gesättigte Wein scheidet durch Einwirkung der Luft oder durch theilweises Verdunsten des Weingeistes an seiner Oberfläche eine äusserst dünne Schicht Harz ab, welche die Bildung der Mycodermen und die Einwirkung der Luft verhindert. Ich sah in der That an der Oberfläche solchen an der Luft stehenden Resinatweines eine ausserordentlich dünne Schicht entstehen, die ohne Zweifel von Harz herrührte. So viel steht fest, dass nach den heutigen Kellern und der heutigen Wirthschaftsweise in Griechenland das Ausschenken von Wein ohne Harz nicht möglich ist. Die Räume, in welchen die Weine aufbewahrt werden, sind zu ebener Erde und haben im Sommer einen Wärmegrad von 25 bis 30° und mehr; hier liegen grosse Fässer von

[1]) Nessler, Behandlung d. Weines 47.

10 bis 15 Hl, aus welchen der Wein glas- und flaschenweise verzapft wird.

Seitdem man weiss, dass die schädliche Wirkung der Luft vorzugsweise durch kleine Pilze gleichsam vermittelt wird, wendet man Apparate an, welche bei dem noch gährenden Wein die Kohlensäure entweichen, aber die atmosphärische Luft nicht eindringen lassen. Man erreichte dies durch sogenannte Gährtrichter, Gährspunden, Gährröhren, in welchen die Luft durch Wasser abgeschlossen wird.

Bei Wein im Verzapf stellte man sich die Aufgabe, die Luft, welche beim Ablassen von Wein eindringen muss, dadurch von den Keimen jener Pflänzchen zu reinigen, dass man sie durch Kugelröhren ähnlich den Sicherheitsröhren oder andere im Spund befestigte Apparate leitet, welche Weingeist oder auch Baumwolle enthalten. Es ist indess ganz klar, dass das Abhalten der Keime jener Pflänzchen nicht die alleinige ja nicht einmal die wesentlichste Aufgabe dieser Apparate sein darf, wenn sie überhaupt von erheblicherem Nutzen sein sollen. Der Most und der Wein kommen so vielfach mit Luft in Berührung, dass sie wohl in den meisten Fällen oder immer die Keime solcher Pflänzchen enthalten; dieselben werden sich entwickeln, sobald die äusseren Verhältnisse hierzu günstig sind. Füllt man eine Flasche mit Wein, auf welchem seiner Zusammensetzung nach überhaupt Mycodermen entstehen können, verkorkt die Flasche und lässt sie aufrecht stehen, so bilden sich ganz allgemein Mycodermen an der Oberfläche des Weines, wenn auch der Kork so dicht ist, dass ein Eindringen von Keimen nicht angenommen werden kann. Jedenfalls werden all die vorgeschlagenen Apparate nicht im Stande sein, die Keime der Mycodermen besser abzuhalten, als ein guter Kork, um so mehr, als beim Ablassen von Wein aus einem Fasse grosse Mengen Luft in verhältnissmässig kurzer Zeit durch jene Apparate gehen. Legt man eine Flasche Wein so, dass der Kork immer nass bleibt, so bilden sich keine Mycodermen; offenbar deshalb, weil die Diffusion der Gase in und der Luft ausser der Flasche aufgehoben ist, während sie durch den trocknen Kork der stehenden Flasche stattfindet. Eine Berechnung zeigt uns denn auch, dass die Abnahme an Weingeist im Wein durch Mycodermen nur eine geringe sein kann, wenn das Gefäss selbst zu einem Viertel mit Luft gefüllt ist, aber eine Diffusion der Gase nicht stattfindet.

Der Hectoliter Luft wiegt bei 0° und 76 cm Barometerstand 129·32 g und enthält 29·8 g Sauerstoff. 23 Thle. Weingeist brauchen aber, um verbrannt zu werden, zu Kohlensäure 48, zu Essigsäure 16 Thle. Sauerstoff. Sind in einem Fass, das 4 Hl hält, nur 3 Hl Wein, bleibt also der Raum von 1 Hl mit Luft gefüllt, so können, wenn aller Sauerstoff der Luft im Fass verwendet wird, 14·28 g Weingeist zu Kohlensäure oder 42·84 g Weingeist zu Essigsäure verbrannt werden. 3 Hl Wein wiegen bei 6° Oechsle 298·2 Kg und enthalten bei 8 p. C. 23·8 Kg

Weingeist. Wird aller Sauerstoff der Luft im Fass verwendet und dringt keine andere Luft mehr ein, so werden die 3 Hl Wein im Fass bei Bildung von Kohlensäure nur um 0·0048 und bei Bildung von Essigsäure um 0·0144 p. C. an Weingeist ärmer. Der Wein würde statt 8 nur noch 7·9952, bez. 7·9856 p. C. Weingeist enthalten. Eine Abnahme, die wir mit unseren gewöhnlichen Apparaten nicht nachweisen können. Um den Wein $^1/_2$ p. C. an Weingeist ärmer zu machen, muss bei Bildung von Kohlensäure die Luft über 100, bei Bildung von Essigsäure 34 mal vollständig verbraucht und wieder erneuert werden.

Die Apparate zum Abhalten der schädlichen Wirkung der Luft auf den Wein müssen also in erster Linie die Diffusion der Gase vermindern. Die mit Baumwolle gefüllten Vorrichtungen sind wohl im Stande, die Luft von den Keimen der Mycodermen zu reinigen, sie entsprechen aber den Anforderungen die Diffusion zu vermindern nicht. Die mit Weingeist gefüllten Apparate bieten manche Missstände; sie sind zerbrechlich, der Weingeist verdunstet ziemlich rasch u. s. w. Ich habe deshalb einen Apparat darstellen lassen [1]), welcher frei ist von diesen Missständen. In einen von unten durchbohrten Spund wird ein kleiner Apparat von Messing geschraubt, in welchem zwei Ventile so angebracht sind, dass das eine sich hebt, wenn Wein abgelassen wird, das andere, wenn im Innern des Fasses durch Kohlensäure oder durch Erhöhung des Wärmegrades ein Druck entsteht. Luft, welche beim Ablassen von Wein eindringt, wird durch in der Höhlung des Spundes enthaltene Baumwolle filtrirt.

Bei Wein, welcher durch Bildung von Essigsäure zu sauer geworden ist, werden verschiedene Mittel angewandt, um einen Theil der Säure des Weines zu neutralisiren.

Liebig hat vorgeschlagen, neutrales weinsaures Kali hierzu anzuwenden. Er ging hierbei von der Ansicht aus, dass im Wein freie Weinsäure sei, welche sich mit dem neutralen weinsauren Kali verbindet und als Weinstein herausfällt. Nachdem nun Berthelot und de Fleurieu [2]) in einer grösseren Anzahl französischer und ich in einer grossen Anzahl deutscher und fremder [3]) Weine nachgewiesen haben, dass ganz allgemein im Wein keine freie Weinsäure enthalten ist, hat offenbar das neutrale weinsaure Kali keine andere Wirkung als eine äquivalente Menge kohlensaures Kali; übrigens hätte selbstverständlich auch bei Vorhandensein von freier Weinsäure eine entsprechend kleinere Menge reines kohlensaures Kali dieselbe Wirkung wie neutrales weinsaures Kali.

Kreide und anderer kohlensaurer Kalk wird zum Entsäuern von

[1]) Nessler, Wochenbl. d. landw. Vereins in Baden 1874, Nro. 50.
[2]) de Fleurieu, Compt. rend. LVII, 394. [3]) Nessler, Der Wein, seine Bestandtheile u. s. w. 10, und Wochenbl. d. landw. Vereins in Baden 1874, Nro. 27.

Wein schon seit vielen Jahren und auch jetzt noch am meisten angewandt.

2. Umschlagen des Weines.

Sowohl rothe als weisse Weine sind dieser gewöhnlich in den wärmeren Monaten auftretenden Krankheit unterworfen. Sie werden trüb und nehmen ein eigenthümliches, wie man sich auszudrücken pflegt, wolkiges Aussehen an. Zugleich nimmt der Wein an Säure zu und an Weingeist ab. Diese Krankheit tritt vorzugsweise bei jungen Weinen auf, die nicht genügend vergohren sind und nicht richtig, nicht rechtzeitig oder überhaupt nicht von der Hefe abgelassen wurden. Bei niederem Wärmegrad kann ein Wein wochenlang wolkig sein, ohne seine sonstigen Eigenschaften wesentlich zu ändern, während bei höherem Wärmegrade die Zerstörung des Weines oft schon in wenigen Tagen sehr merklich wird. Aus diesem Grunde bringt denn auch diese Krankheit in südlichen Ländern viel mehr Schaden hervor als in Deutschland.

Béchamp [1]) fand bei seinen Untersuchungen umgeschlagener Weine höheren Kaligehalt, keinen Zucker und bei Weinen, welche schon ganz zerstört waren, kein Glycerin und keine Bestandtheile mehr, welche sich in Zucker überführen lassen. Der Zucker ist hierbei in Milchsäure übergegangen und hat sich der Gehalt an flüchtiger Säure, wahrscheinlich an Propionsäure, vermehrt. Naschdem Béchamp die Zunahme an Kali constatirt hatte, erfuhr er, dass man stets das Verschwinden des Weinsteins aus den Fässern bei längerer Berührung derselben mit umgeschlagenen Weinen wahrnimmt.

Balard hat das Milchsäureferment in umgeschlagenem Wein gefunden.

Nach Pasteur [2]) wird diese Krankheit durch einen fadenförmigen sehr dünnen Pilz bedingt, welcher Aehnlichkeit mit dem Milchsäureferment hat.

Da die Krankheit da aufzutreten pflegt, wo noch Hefe im Wein ist, so hat man früher angenommen, dass dieselbe durch Zersetzung der Hefe bedingt werde. Pasteur nimmt dagegen an, dass fragliches Ferment allgemein im Most enthalten sei und dass es durch richtiges und rechtzeitiges Ablassen des Weines von diesem entfernt werde, somit also keine Wirkung auf den Wein mehr ausüben könne. Diese Erklärung dürfte indess nicht ganz genügen, da beim Ablassen des Weines von diesen äusserst kleinen Gebilden überall, wo sie im Wein enthalten sind, auch in das andere Fass gelangen und sich hier entwickeln müssen, wenn die Beschaffenheit des Weines und der Wärmegrad ihrer Ent-

[1]) Béchamp, Compt. rend. LIV, 1148; LV, 1219. [2]) Pasteur, Etudes sur le vin 33.

wickelung günstig sind. Wenn also jenes Ferment im klaren Wein sich entwickeln und diesen zerstören könnte, so ist wohl anzunehmen, dass das Ablassen des Weines nicht genügte, das Umschlagen desselben zu verhüten. Auf der anderen Seite ist bekannt, dass die Hefe sich im Wein zersetzen kann und ist sicher nicht zu zweifeln, dass die Zersetzungsproducte der Hefe einen ganz bedeutenden Einfluss auf den Wein ausüben werden. Vielleicht werden ähnliche Krankheiten durch die Zersetzung der Hefe und durch jenes Ferment erzeugt, die man beide mit dem gleichen Namen belegt. Vielleicht wird die Krankheit durch das Ferment erzeugt, aber dasselbe entwickelt sich nur bei Vorhandensein von Zersetzungsproducten der Hefe. Wenn wir auch noch nicht ganz im Klaren sind über die Ursachen dieser Krankheit, so hat man doch für Weisswein in der Praxis ein Mittel, durch das man das Fortschreiten der Krankheit verhindert. Der Wein wird nämlich von der Hefe abgelassen und in ein ziemlich stark eingebranntes Fass gebracht. Durch die schweflige Säure wird das Ferment getödtet oder doch wirkungslos gemacht; es setzt sich nun zu Boden. Der Wein wird hiervon sowie von der schwefligen Säure durch wiederholtes Ablassen befreit.

3. Zäh- oder Langwerden des Weines.

Diese Krankheit tritt bei Weisswein sehr häufig, bei Rothwein selten auf. Es sind fast ausschliesslich junge, noch nicht ganz vergohrene Weine, die von der Krankheit befallen werden; ältere Weine werden nur dann zäh, wenn denselben junge Weine beigemischt wurden. Vorzugsweise tritt das Zähwerden dann auf, wenn die Weine nicht abgelassen wurden oder, wenn junge, noch nicht vergohrene Weine in verkorkten Flaschen aufbewahrt werden. In letzterem Falle werden selbst Rothweine zäh.

Der Wein wird zuerst etwas trüb, wolkig, ähnlich wie beim Umschlagen und nimmt nach und nach eine zähe, schleimige Beschaffenheit an, die so weit gehen kann, dass der Wein in dieser Beziehung wird wie Eiweiss. Wird zäher Wein stark geschüttelt, so entweicht viel Kohlensäure und die zähe Beschaffenheit des Weines verschwindet.

Chaptal, der als eine wesentliche Bedingung für die Gewinnung eines haltbaren Weines ein richtiges Verhältniss zwischen dem Zucker und dem Ferment (das sich nach ihm dem thierischen Leim nähert) annahm, schreibt nun das Zähwerden dem Ueberwiegen dieses Leimes (Gluten) zu.

Nach dieser Annahme, dass die zähe Beschaffenheit des Weines von einem eiweissähnlichen Körper herrühre, wurde als Mittel gegen die Krankheit Gerbstoff empfohlen, der mit jenen Körpern eine unlösliche Verbindung bilden sollte.

Mulder[1]) weist darauf hin, dass Vauquelin das Zähwerden des Saftes von Zuckerrohr bemerkt habe, dass die Bildung von Schleim im Saft von Zuckerrüben, Möhren u. s. w. längst bekannt sei, und schliesst daraus, dass das Zäh- oder Langwerden des Weines von einer Umwandelung des Zuckers herrühre.

Pasteur[2]) führt auch diese Krankheit auf die Entwickelung von Pilzen zurück, die rund sind und rosenkranzförmig zusammenhängen. Ein Kügelchen habe weniger als $^{1}/_{100}$ mm Durchmesser.

Bei meinen Untersuchungen erhielt ich folgende Ergebnisse[3]):

Es ist nicht zu bezweifeln, dass das Zähwerden zuckerhaltiger Flüssigkeiten durch die Mitwirkung von kleinen Pflänzchen bedingt wird. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und schliesst die Luft gut ab, so tritt ein Zähwerden nicht ein. Ein Gerinnen von eiweissartigen oder sonstigen Stoffen, wie man dies schon annahm, findet hierbei offenbar nicht statt, denn Zuckerwasser und Salze gerinnen nicht, ebensowenig die Abkochung von Hefe, die ja schon mittelst Siedens erhalten wurde, und doch wird eine solche Flüssigkeit zäh, wenn sie nicht erhitzt wird, und nicht zäh, wenn man sie erhitzt und vor Luft schützt.

Die von Pasteur beschriebenen rosenkranzförmigen Schnüre kommen in zäh werdenden Flüssigkeiten oft gar nicht, oft in verhältnissmässig kleiner Menge vor. Ueberall trifft man aber unzählige runde, sich bewegende Körperchen, die so klein sind, dass sie bei 500facher Vergrösserung nur als Punkte erscheinen.

Der Körper, aus welchem der zähe, schleimige Stoff entsteht, ist nicht Eiweiss, sondern Zucker. Setzen wir einer Lösung von reinem Zucker essigsaures Kali oder Weinstein, phosphorsaures Natron und weinsaures Ammoniak oder statt der beiden letzteren etwas Abkochung von Hefe zu und fügen dann nur sehr kleine Mengen des Satzes von zähem Wein bei, so wird die Flüssigkeit zäh wie Eiweiss. Hierzu genügt schon eine sehr kleine Menge Zucker. Bei 0·5 bis 1 p. C. wird die Flüssigkeit schon stark zäh; stärker ist dies allerdings der Fall bei 5 oder 10 p. C. Zucker. Rohrzucker und Traubenzucker sind in dieser Beziehung wesentlich verschieden. Rohrzucker wird in neutraler Lösung unter obigen Verhältnissen sehr bald zäh. Der sich bildende Schleim wird durch Weingeist als eine zähe Masse herausgefällt. Traubenzucker wird in neutraler Lösung nicht zu Schleim. Geht in saurer Lösung der Traubenzucker in Schleim über, so wird der letztere entweder überhaupt nicht oder doch nicht als zähe Masse durch Weingeist ausgefällt.

1) Mulder, Chem. d. Weines 132. 2) Pasteur, Etudes sur le vin 60. 3) Nessler, Behandlung d. Weines 144.

Enthält die Flüssigkeit viel Alkohol, so findet ein Zähwerden nicht statt. Die Grenze liegt zwischen 10 und 11 Vol.-Proc. Weingeist.

Gerbstoff vermindert die Fähigkeit einer Flüssigkeit, zäh zu werden, hebt sie aber nicht ganz auf. Nach Zusatz von Gerbstoff zu den angeführten Flüssigkeiten wurden dieselben unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht zäh; erst bei langem Stehen und in gut verschlossenen Gläsern trat in wenigen Fällen Zähwerden ein. Die Ursache, weshalb Gerbstoff das Zähwerden vermindert, besteht aber nicht darin, dass Eiweiss unlöslich wird, denn jene angeführte Flüssigkeit enthält kein Eiweiss und eine Abkochung von Hefe in der Verdünnung, wie sie das Zähwerden unterstützt, trübt sich nicht mit Gerbstoff, es fällt also durch letzteren kein Eiweiss heraus. Ferner wird durch Gerbstoff ein heller, zäher Wein nicht getrübt und wird die zähe Beschaffenheit des letzteren durchaus nicht geändert. Wie der Gerbstoff wirkt, wissen wir also nicht genau. Es scheint, dass eben diese kleinen Pflänzchen sich bei Gegenwart von Gerbstoff weniger gut entwickeln als ohne Gerbstoff.

Schweflige Säure verhindert die Entwickelung dieser wie aller ähnlichen Pflänzchen, wir können also das Zähwerden durch das Einbrennen der Fässer mit Schwefel ebensogut als die Gährung und das Entstehen von Mycodermen verhindern. Ja nach allen Versuchen scheinen sogar erheblich kleinere Mengen schwefliger Säure zu genügen, um das Zähwerden zu verhindern, als zum Zurückhalten der Gährung nöthig sind.

Das Vorhandensein von Kohlensäure in zähem Wein ist nicht, wie man schon angenommen hat, Ursache des Zähwerdens, sondern es tritt nebenbei auf und ist zum Theil Folge desselben.

Der auftretende Schleim entsteht, wie oben gezeigt wurde, aus Zucker. Das Zähwerden tritt also nur so lange auf, als genügend Zucker vorhanden ist, was bei uns gewöhnlich nur bei ganz jungen Weinen der Fall ist. Neben der Bildung von Schleim fährt aber auch die Gährung fort, es bildet sich also noch Kohlensäure, die aus der zähen Flüssigkeit nur schwer entweichen kann, also in grösserer Menge zurückbleibt, als dies sonst beim jungen Wein der Fall ist.

Der Wärmegrad hat auf das Zähwerden einen entschiedenen Einfluss, es findet nämlich bei 12 bis 15° C. erheblich schneller statt, als bei niedererem Wärmegrad. Doch auch bei niedererem Wärmegrad geht der Zucker in Schleim über; so ist eine zuckerhaltige Flüssigkeit in meinem Keller bei 5° C. in einen dicken Schleim verwandelt worden.

Werden die zerstampften Trauben einige Zeit vor dem Keltern stehen gelassen, so wird mehr Gerbstoff aufgelöst, der Wein hat dann weniger Neigung zäh zu werden.

Das Mittel, zäh gewordene Weine wieder gut zu machen, besteht darin, ihn abzulassen, zu schütteln oder zu peitschen und ihn in ein mit Schwefel eingebranntes Fass überzufüllen. Zusatz von Gerstoff oder

gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten, z. B. ein Aufguss von Thee, vermindert die Gefahr des Wiederzähwerdens.

Aus dem Umstand, dass die zähe Beschaffenheit des Weines durch Schütteln oder Peitschen verschwindet, wurde schon der Schluss gezogen, dass die Luft hierbei wesentlich mitwirkt, und werden demgemäss auch Lüftungsmaschinen angewandt. Bei unseren Versuchen verlor ein Wein ebenso gut seine zähe Beschaffenheit durch Schütteln mit Wasserstoff oder mit Kohlensäure als durch Schütteln mit Luft. Es scheint hier also nur eine mechanische Wirkung vorzuliegen.

4. Braunwerden des Weissweines und Verblassen des Rothweines.

Bei der Besprechung der Einwirkung der Luft auf den Wein habe ich schon von dem Braunwerden des Weissweines gesprochen und kann ich dorthin verweisen.

Auch des Umstandes wurde schon Erwähnung gethan, dass durch unlöslich werdende Extractivstoffe der Farbstoff des Rothweines herausfällt und diesem Wein statt einer rothen eine braune Farbe ertheilt werden kann.

Als Mittel gegen das Braunwerden des Weissweines ergeben sich aus dem früher Gesagten: Aufrühren der Hefe im Weine, Schönen mit Eiweiss und Zusetzen von schwefliger Säure.

Bei Rothweinen tritt das Trübwerden und Farbverlieren nicht selten auf, ja es ist mir schon vorgekommen, dass Hunderte von Hectolitern Rothwein in einem Keller die Eigenschaft besassen, an der Luft in wenigen Stunden trüb zu werden, den Geschmack vollständig zu ändern und nach 1 bis 2 Tagen die rothe Farbe fast vollständig zu verlieren.

Nach dem Verhalten solchen Rothweines erschien es mir in hohem Grad wahrscheinlich, dass die beschriebene Krankheit des Rothweins und das Braunwerden (Rahn-Füchsigwerden) des Weissweines auf die gleiche Ursache zurückzuführen und wahrscheinlich auch durch die gleichen Mittel zu bekämpfen sind. Das wirksamste Mittel und auch am meisten angewendete gegen das Braunwerden des Weissweines ist die schweflige Säure. Da diese Säure nun den rothen Farbstoff des Rothweins zerstört, war die Frage von grösster Bedeutung, ob die schweflige Säure, welche man einem sich trübenden Rothwein zusetzt, zuerst auf jene unlöslich werdenden Stoffe oder auf den Farbstoff einwirkt. Versuche[1]), welche ich in dieser Richtung ausführte und Erfahrungen, welche seitdem von praktischen Weinbauern gemacht wurden, ergaben mit Bestimmtheit, dass durch schweflige Säure jene durch die Luft

[1]) Nessler, Behandlung d. Weines 136.

unlöslich werdenden Stoffe in der Weise umgeändert werden können, dass sie löslich bleiben, ohne dass hierbei der rothe Farbstoff des Rothweins zerstört wird. Selbstverständlich darf nicht mehr schweflige Säure verwendet werden, als für die Umänderung jener ersten Stoffe nöthig ist. Bei unseren Versuchen genügten 0·00013 und 0·0008 Thle. derselben für 100 Thle. Wein.

Es tritt hier der gewiss merkwürdige Fall auf, dass derselbe Körper, die schweflige Säure, welche den rothen Farbstoff zerstört, auch dazu dienen kann, dem Rothwein seine rothe Farbe zu erhalten.

5. Schwarzwerden des Weines.

Es kommt hier und da vor, dass Wein, sowohl rother als weisser, an der Luft trüb und schwarz wird. Es bildet sich dann nach längerer Zeit ein schwarzer Niederschlag, der Wein wird wieder hell, der rothe verliert dabei aber alle oder doch einen erheblichen Theil der ursprünglichen Farbe. Dieses Schwarzwerden des Weines schreibt man schon lange dem Gehalt des letzteren an Eisen zu. Das Eisen ist zunächst im Weine als Oxydul vorhanden (bei meinen früheren Untersuchungen fand ich in 60 verschiedenen Weinen nur Oxydul [1]), da nun das Eisenoxyd, nicht aber das Oxydul, mit dem Gerbstoffe eine schwarze unlösliche Verbindung giebt, so kann man leicht annehmen, dass der Wein dadurch schwarz wird, dass das Eisenoxydul an der Luft in Oxyd übergeht und dieses mit dem Gerbstoff die bekannte schwarze Verbindung bildet.

Dass dieses Schwarzwerden des Weines von gerbsaurem Eisenoxyd herrührt, kann nach Aussehen und chemischem Verhalten des Niederschlags nicht bezweifelt werden. Indess wirken noch verschiedene Umstände mit, welche verursachen, dass ein Wein von gleichem Gehalt an Eisen und an Gerbstoff schwarz werden kann oder auch nicht. Der Gehalt an Wein-, Aepfel-, Essig- und anderen Säuren ist im Wein sehr verschieden. Da nun bei gleichem Gehalt an Säure das Entstehen jenes schwarzen Niederschlages durch die Weinsäure [2]) am meisten, durch die Essigsäure weitaus am wenigsten verhindert wird, so ist es klar, dass bei verhältnissmässig hohem Gehalt an Weinsäure oder Apfelsäure das Entstehen des Niederschlages eben durch diese Säure verhindert werden kann. Wird durch Zusatz von Kali oder Kalk oder durch chemische Zersetzung ein Theil der Wein- oder Aepfelsäure entfernt, so kann jetzt ein Wein schwarz werden, der früher diese Eigenschaft nicht besass.

Wird der Gerbstoffgehalt erhöht, z. B. dadurch, dass das Fass noch solchen an den Wein abgiebt, so kann ebenfalls die Krankheit erst nach-

[1]) Nessler, Der Wein, seine Bestandtheile u. s. w. 109. [2]) Nessler, Behandlung d. Weines. 2. Aufl., 140.

träglich auftreten, obschon der Wein früher Gerbstoff und Eisen enthielt und zwar ist um so mehr Gerbstoff nöthig, je mehr Wein- oder Aepfelsäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Aus folgendem Versuch ist dies ersichtlich:

Einer Lösung von citronsaurem Eisenoxyd und von verschiedenen Mengen Weinsäure wurde nach und nach Gerbstofflösung zugesetzt, bis eine annähernd gleiche schwarze Färbung eintrat. In Folgendem ist in Grammen der Gehalt an Eisen und an Weinsäure in der Lösung und die Menge Gerbstoff angegeben, die zum Hervorrufen der schwarzen Farbe nöthig war.

Gehalt in 40 cbcm Lösung von

Eisen	Weinsäure	Nöthige Menge Gerbstoff
0·002	0·00	0·005
0·006	0·10	0·036
0·006	0·20	0·048
0·006	0·30	0·066
0·006	0·40	0·072

Fast in allen Weinländern findet man Leute, welche glauben, dass man durch ein Ei die Verfälschung eines Weines nachweisen kann, indem die Eierschale bei verfälschtem Weine schwarz werde, bei unverfälschtem nicht. Es ist nun selbstverständlich, dass dies Schwarzwerden eintritt, weil die Säure, welche das Schwarzwerden bis dahin verhinderte, durch den Kalk der Eierschale neutralisirt wird. Ich führe jene Annahme nur deshalb hier an, weil sie ausserordentlich verbreitet ist.

Diese Krankheit des Weines kann dadurch entfernt werden, dass man entweder Weinsäure zusetzt oder den Wein mit Hausenblase, Leim oder Eiweiss schönt und hierdurch schon entstandenes gerbsaures Eisenoxyd, aber auch Gerbstoff, entfernt, der zum Schwarzwerden beitragen würde.

6. Trübsein des Weines und Schönen desselben.

Wir haben schon verschiedene Ursachen kennen gelernt, durch welche Weine trüb bleiben, oder, wenn sie klar waren, wieder trüb werden können. Ich erinnere nur an die Einwirkung der Luft auf den Wein und an das Entstehen kleiner Pflänzchen, die wir beim Schwächer- und Sauerwerden, dem Umschlagen und dem Zähwerden des Weines besprochen haben. Endlich kann bei zuckerhaltigem Wein wieder Gährung, also Hefebildung, eintreten. All' diese Pilze verursachen zuweilen ein Trübwerden des Weines; selbst auch jene, die an der Oberfläche

desselben entstehen, mischen sich nicht selten mit dem Wein und haben so dieselbe Wirkung wie die im Wein entstehenden Pilze. Da diese Vorkommnisse bereits besprochen sind, so kann ich mich damit begnügen, sie hiermit angedeutet zu haben.

Eine andere Art des Trübwerdens verursacht nicht selten Unannehmlichkeiten im Weinhandel, ohne dass die Ursache immer erkannt oder ein richtiges Mittel zum Abhalten desselben angewendet wird. Es ist dies nämlich das Trübwerden des Weines durch Kälte. Ausser dem Weinstein sind noch andere bis jetzt nicht näher bekannte Stoffe im Wein enthalten, welche bei höherem Wärmegrad in grösserer Menge gelöst bleiben als in niederem. Weine, die auf einen niedereren Wärmegrad abgekühlt werden, als sie einem solchen bis jetzt je ausgesetzt waren, werden daher zuweilen sehr rasch trüb. Es kommt dies selbstverständlich am meisten vor, wenn Weine im Winter verschickt werden. Das einzige Mittel, diesem Missstand sicher vorzubeugen, besteht darin, dass man den Wein vorher auf 2 bis 3° C. über 0 abkühlt und ihn bei diesem Wärmegrad schönt, d. h. die jetzt unlöslich gewordenen Stoffe entfernt.

Das Schönen, d. h. das Hellmachen des Weines, hat für den Weinhandel eine grosse Bedeutung. Nicht nur, dass ein heller Wein schöner und ansprechender ist, als ein trüber Wein, sondern die ungelösten Stoffe, die das Trübsein des Weines bedingen, ertheilen diesem manchmal einen eigenthümlichen Geschmack oder verdecken den feineren Geschmack des Weines. Werden die ungelösten Stoffe durch das Schönen entfernt, so tritt in diesen Fällen ein reinerer und besserer Geschmack auf. In Deutschland wendet man vorzugsweise Hausenblase, in Frankreich mehr Gelatine und Leim, in England und Spanien eine eigene Erde zum Schönen an.

Hausenblase, Leim und Eiweiss werden durch Gerbstoff des Weines unlöslich, scheiden sich wieder aus dem Wein ab und nehmen mechanisch die ungelöst im Wein enthaltenen Stoffe mit. So einfach das Verfahren des Schönens ist, so bot es und bietet jetzt noch den Kellereien oft grosse Schwierigkeiten, weil man die mitwirkenden Umstände nicht immer richtig zu beurtheilen im Stande ist. Ich habe eine grössere Reihe von Untersuchungen ausgeführt um die Ursachen des häufigen Misslingens des Schönens zu ermitteln, und führe die wichtigsten Ergebnisse derselben hier an [1]):

1. Bei Weisswein, der wenig Gerbstoff enthält, ist das beste Schönungsmittel Hausenblase. Eiweiss, Gelatine und Leim scheiden sich bei wenig Gerbstoff nicht oder nicht gut ab.

[1]) Nessler, Behandlung d. Weines 159.

2. In den meisten Fällen genügt 1 bis 1·5 g Hausenblase für 1 Hl Wein. Wird bei geringem Gehalt an Gerbstoff erheblich mehr Hausenblase angewendet, so bleibt diese gelöst oder doch suspendirt.

3. Ist viel Gerbstoff im Wein oder ist dieser mehr oder weniger braun oder roth gefärbt, so scheiden sich kleine Mengen Hausenblase nicht gut ab, es findet kein gutes Schönen statt. In solchen Fällen muss entweder viel Hausenblase (5 bis 6 g auf 1 Hl) oder Eiweiss, Gelatine oder Leim genommen werden; letztere verdienen dann den Vorzug, weil sie billiger sind und sich bei viel Gerb- oder Farbstoff besser abscheiden, und zwar hat sich Eiweiss am besten bewährt.

4. Die zum Schönen nöthige Menge Eiweiss (auf Trockensubstanz berechnet), Gelatine und Leim ist erheblich grösser als jene der Hausenblase. Während, wie angeführt, bei wenig Gerbstoff im Wein 1 bis 1·5 g Hausenblase genügen, muss bei derselben Menge Wein das Weisse von $1^1/_2$ bis 2 Eiern (6·3 bis 8·4 Trockenmasse) oder 6 bis 8 bis 12 g Gelatine oder Leim verwendet werden, wobei indess hervorzuheben ist, dass bei kleinem Gehalt an Gerbstoff Eiweiss, Gelatine und Leim überhaupt nicht gut schönen, und bei grossen Mengen Gerbstoff auch mehr Hausenblase nöthig wird, doch kann man auch in solchen Fällen annehmen, dass 1 Thl. Hausenblase so viel schönende Wirkung hat, als 2 bis 3 Thle. Gelatine.

Bei Weinen, die sehr reich sind an Gerbstoff, die braun sind oder durch die Luft braun oder trüb werden, kann auch das Doppelte der angeführten Mengen Eiweiss, Gelatine oder Leim verwendet werden.

5. Enthält der Wein keinen Weinstein, so findet bei kleinen Mengen Gerbstoff kein Schönen, bei grösseren Mengen Gerbstoff ein weniger gutes Schönen statt, als bei genügendem Gehalt an Weinstein.

6. Die kleine Menge Gerbstoff, die im Allgemeinen im Weisswein enthalten ist, hat nichtsdestoweniger einen wesentlichen Einfluss auf das Charakteristische eines bestimmten Weines. Entfernen wir durch das Schönen diesen Gerbstoff ganz oder theilweise, so werden wir den Wein bis auf einen gewissen Grad ändern. Wir fanden, dass mit kleinen Schwankungen sowohl die Hausenblase als der Leim ihr gleiches Gewicht Gerbstoff aufnehmen. Es wird also das Richtigste sein, dem Wein, den wir durch das Schönen möglichst wenig ändern wollen, so viel reinen Gerbstoff zuzusetzen, als wir Hausenblase, Leim oder Eiweiss, auf Trockensubstanz berechnet, anwenden.

Die Hausenblase wird gewöhnlich in Wasser eingeweicht, dann mit Wein übergossen. Es wirkt hier übrigens nur die Säure und nicht der Weingeist des Weines. Eine Auflösung von Weinsäure oder Essigsäure in Wasser hat dieselbe Wirkung wie Wein.

Schon seit langer Zeit wurde von den Praktikern eine wesentliche Verschiedenheit in der kalt und warm bereiteten Hausenblaseschöne

erkannt. So wendet man bei Weisswein lieber kalt bereitete, bei Rothwein lieber warm bereitete Hausenblaseschöne oder bei letzterem Gelatine oder Eier an. Es ist in der That auffallend, wie durch Erhöhen der Wärme um wenige Grade die Hausenblaselösung verändert wird. Bei 22 bis 25⁰ ist die Lösung dickflüssig, bei 40⁰ wird sie dünnflüssig und bleibt dies jetzt auch bei niederer Temperatur. Ausserdem hat aber die erwärmt gewesene Hausenblase auch ein wesentlich anderes Verhalten dem Wein gegenüber, sie fällt erst bei grösserem Gehalt an Gerbstoff und nicht wie die kalt bereitete Lösung in grossen, sondern in kleinen Flocken heraus. Die kalt bereitete Lösung klärt schöner, die warm bereitete setzt sich aber am Boden des Gefässes viel dichter zusammen, so dass letztere sich weniger leicht wieder in die Höhe hebt und weit weniger Abgang von Wein verursacht. Wurde die Hausenblaselösung erwärmt, so muss eine grössere Menge derselben angewandt werden, als von kalt bereiteter Lösung.

Die Schönung mit Erde ist in Spanien und England längst im Gebrauch. Es wird vom südlichen Spanien aus unter dem Namen *Yeso gris* eine Erde verkauft, welche eine ganz auffallende Wirkung auf trübe Weine ausübt. Es gelang mir, Weine, welche sonst nicht geschönt werden können, selbst zähe Weine, unmittelbar mit jenem Yeso in wenigen Stunden zu schönen. Diese spanische Erde unterscheidet sich von dem in der letzten Zeit auch bei uns zum Schönen verwandten Kaolin nach zwei Richtungen hin [1]).

1. Die spanische Erde enthält viel lösliche Thonerde. Es werden vom Hectoliter Wein von 1 Kg Yeso etwa 20 g Thonerde mit etwas Magnesia aufgelöst, während, in gleichem Verhältniss angewandt, das Kaolin nur 0·2 g an den Wein abgiebt.

2. Die einzelnen Theilchen des Yeso haben einen Durchmesser von $^1/_{30}$ bis $^1/_{300}$ mm, jene des Kaolins von $^1/_{300}$ bis $^1/_{1000}$ mm. Deshalb scheidet sich der Yeso rasch, das Kaolin sehr langsam, oft erst nach Monaten, vollständig aus dem Wein ab.

Sowohl Kaolin als Yeso haben die Wirkung, durch die Luft braun bez. unlöslich werdende Stoffe aus dem Wein abzuscheiden, wie das Eiweiss und die Hefe.

Verwitterter Basalt des Kaiserstuhles in Baden ist in der Zusammensetzung und der Wirkungsweise dem Yeso ähnlich, doch ist die Wirkung weniger rasch und weniger sicher.

7. Schwefelwasserstoff im Wein.

Der Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt nicht selten beim Wein auf und wird im praktischen Leben gewöhnlich mit „Böckser“ bezeich-

[1]) Bezügliche Untersuchungen wurden in hiesiger Versuchsstation erst in letzter Zeit ausgeführt.

net. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff im Wein kann durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden. Einfluss hierauf haben:

1. Der Boden. In den Trauben bemerkt man nie den Geruch nach Schwefelwasserstoff. Auf der anderen Seite liefern, wie wiederholte Versuche mir gezeigt haben, schwefelsaure Salze bei der Gährung keinen Schwefelwasserstoff. Wenn also der Boden veranlassen kann, dass der Wein Schwefelwasserstoff enthält, so müssen andere Schwefelverbindungen in den Trauben enthalten sein, aus welchen bei der Gährung der Schwefelwasserstoff entsteht. Im Allgemeinen wird angenommen, dass von Thonschieferböden, die Schwefeleisen (Schwefelkies) enthalten, um so stärker der Böcksergeschmack entsteht, je mehr die Zersetzung dieses Minerals durch starke Stallmistdüngung befördert wurde. Bei einem solchen Boden, der gewöhnlich einen Böckserwein liefert, konnte ich durch Uebergiessen mit Schwefelsäure unmittelbar Schwefelwasserstoff nachweisen. So viel mir bekannt worden, sind es vorzugsweise kalkreiche Böden, von welchen der Böckser entsteht.

2. Die Düngung hat Einfluss auf die Entstehung des Böcksers. So wird derselbe durch massenhafte Anwendung von Wollabfällen vorübergehend hervorgerufen.

3. Durch Vorhandensein von Schwefel in der gährenden Flüssigkeit. Nach meinen Untersuchungen (s. „Weinlaube“ 1869, S. 6) entsteht überall Schwefelwasserstoff, wo freier Schwefel in gährenden Flüssigkeiten enthalten ist.

Werden Trauben zur Beseitigung der Traubenkrankheit geschwefelt, so bleibt gewöhnlich so viel Schwefel an denselben hängen, dass sich erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff im Wein bilden.

Beim Einbrennen der Fässer tropft von den Schnitten gewöhnlich ein Theil Schwefel ab, ein anderer Theil verflüchtigt sich in dem Fass ohne zu verbrennen. Letzteres findet besonders dann in erheblichem Grad statt, wenn man verhältnissmässig viel Schwefel verbrennt, so dass zuletzt nicht mehr hinreichend Sauerstoff im Fass ist, um den Schwefel rasch zu verbrennen [1]). Bringt man sodann Most oder noch gährenden Wein in ein Fass, in welchem sich solch abgetropfter oder durch Verflüchtigen fein zertheilter Schwefel befindet, so wird Schwefelwasserstoff, also der Böckser, entstehen.

4. Durch Zersetzung der Hefe. Die Hefe enthält Schwefel. Lassen wir Hefe faulen, so entsteht Schwefelwasserstoff. Dass eine solche oder ähnliche Zersetzung auch im Wein stattfindet, ist nicht zu zwei-

[1]) Verbrennt man in einer Flasche einen Schwefelfaden, so kann man leicht beobachten, dass sich viel Schwefel verflüchtigt und sich an die Wandungen der Flasche setzt.

feln. Manchmal tritt Schwefelwasserstoff erst ganz am Ende der Gährung auf, wenn sich bereits die Hefe dicht zusammengesetzt hat.

Bei Gährungsversuchen mit Zuckerwasser und Presshefe, in welch' beiden kein schon gebildeter Schwefelwasserstoff enthalten war, trat wiederholt gegen Ende der Gährung Schwefelwasserstoff auf. Es scheint, dass der Gehalt an Zucker in der Lösung einen wesentlichen Einfluss hierauf ausübt und zwar trat immer um so früher und um so mehr Schwefelwasserstoff auf, je mehr Zucker in der Lösung enthalten war.

5. Durch Vorhandensein von Eisen im Fass. Bei grossen Fässern werden die Thürchen mit Schrauben befestigt, welche im Innern des Fasses mit Holz oder Unschlitt bedeckt sein sollen. Wird das Bedecken dieses Schraubenkopfes unterlassen, so kommt Eisen mit Wein in Berührung und ertheilt diesem wesentlich andere Eigenschaften, oft auch einen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Brennen wir ein Gefäss, das angefeuchtetes Eisen enthält, mit Schwefel ein, so verschwindet der Geruch nach schwefliger Säure sehr bald, es bildet sich auf dem Eisen Schwefeleisen und schwefligsaures Eisenoxydul, welches letztere sich oft in Form von harten kleinen Krystallen am Eisen ansetzt. Bringen wir Wasser hinzu, so löst sich das Schwefeleisen gar nicht und das schwefligsaure Eisenoxydul sehr schwer. Beim Reinigen der Fässer bleibt also ersteres ganz, letzteres in den meisten Fällen zum grössten Theile zurück. Durch verdünnte Säure, also auch durch Wein, wird sowohl das Schwefeleisen als das schwefligsaure Eisenoxydul zersetzt; es bildet sich Schwefelwasserstoff, die Flüssigkeit wird milchig trüb durch abgeschiedenen Schwefel und riecht eben durch die ziemlich grosse Menge Schwefelwasserstoff sehr unangenehm.

Es kann also in dieser Weise in ganz fertigem Wein noch Schwefelwasserstoff entstehen.

In der Praxis hat man das Auftreten des Böcksergeruchs in ganz jungem, noch unreifem Wein nicht gerade ungern, weil man ihn als Zeichen und Begleiter sonstiger guter Eigenschaften des Weines betrachtet. In der That sind es vorzugsweise die an Zucker reichen Mostsorten, die einen schwefelwasserstoffhaltigen Wein liefern. Es scheint dies mit meinem oben beschriebenen Versuch im Einklang zu stehen.

Der Böckserwein riecht nicht nur nach Schwefelwasserstoff, sondern er hat noch einen anderen Beigeruch und Geschmack, der ohne Zweifel durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf den Weingeist entsteht.

Die Frage, wie ist der Schwefelwasserstoff zu entfernen, wurde schon in verschiedener Weise beantwortet. Man empfahl: 1. den Zusatz von Bleisalzen, um unlösliches Schwefelblei entstehen zu lassen; 2. das öftere Ablassen, damit ein Theil des Schwefelwasserstoffs sich verflüchtige, ein anderer sich durch Einwirkung der Luft zersetze und 3. den

Wein einige Male in stark eingebrannte Fässer überzufüllen, weil durch Einwirkung der schwefligen Säure auf den Schwefelwasserstoff letzterer zersetzt wird.

Es versteht sich wohl von selbst, dass das erste Mittel ganz unzulässig ist. Nach meinen Versuchen verdient bei Weisswein die Anwendung von schwefliger Säure, d. h. das Ueberfüllen in ein eingebranntes Fass, den Vorzug. Bei Rothwein hingegen ist das wiederholte Ablassen vorzuziehen, da durch die schweflige Säure und durch das Entstehen von fein getheiltem Schwefel der Rothwein zum Theil entfärbt wird.

8. Bitterwerden des Rothweines.

Zu einer bestimmten Zeit ihrer Entwickelung werden Rothweine meist etwas bitter, was indess von den Weinlagerbesitzern und Weinhändlern gern gesehen wird, weil es besonders bei den besseren jungen Weinen auftritt und gewöhnlich bald wieder verschwindet.

Anders ist es mit dem eigentlichen Bitterwerden des Rothweins. Es tritt bei den besseren reifen Weinen auf, verschwindet aber nicht wieder, sondern nimmt oft sowohl in Fässern als in Flaschen in einem solchen Grade zu, dass der Wein dadurch unbrauchbar wird.

Der Weisswein wird nicht bitter. Da der wesentlichste Unterschied zwischen dem Weiss- und Rothwein in dem Gehalt des letzteren an Farb- und Gerbstoff besteht, so kann man wohl annehmen, dass durch einen dieser Stoffe, wahrscheinlich durch den Gerbstoff oder durch beide, das Bitterwerden bedingt wird.

Nach Pasteur sind es kleine Pflänzchen, die diese Krankheit verursachen. Es wird daher empfohlen, den Wein auf 60 bis 64^0 zu erhitzen, um die Pflänzchen zu zerstören und so das Eintreten oder das Fortschreiten des Bitterwerdens zu verhüten.

Das einzige Mittel, das bis jetzt mit Erfolg angewandt wurde, bitteren Wein wieder gut zu machen, besteht darin, denselben auf schwach ausgepresste Trester von schwarzen Trauben zu giessen oder ihn mit Traubenmost zu mischen und der Gährung zu überlassen. Es sind mir mehrere Versuche bekannt, wo dies Verfahren sich sehr bewährt haben soll. Ich selbst habe hierüber noch keine Versuche ausgeführt.

Bei mehrmaligem Ablassen soll bitterer Rothwein einen fast schwarzen Satz bilden, hierbei viel von seiner Farbe, aber auch den bitteren Geschmack verlieren.

VII. Haltbarmachen der Weine durch Hitze.
(Pasteurisiren des Weines.)

Wir haben bis jetzt gesehen, dass die Krankheiten und das Verderben des Weines durch kleine organisirte Wesen und durch Einwir-

kung der Luft bedingt werden. Schon seit langer Zeit werden pflanzliche und thierische Stoffe nach der sogenannten Appert'schen Methode, d. h. durch Erhitzen und Abschliessen der Luft, vor dem Verderben geschützt. Die schädlichen Pilze werden hier durch die Wärme zerstört, und durch das Abhalten der Luft wird sowohl der Zutritt neuer Pilze, als auch die Wirkung des Sauerstoffs aufgehoben.

Nachdem Pasteur gezeigt hatte, dass die meisten Krankheiten des Weines durch Pilze hervorgerufen werden, schlug er vor, die Weine zu erhitzen, um jene Pilze zu zerstören. Als nöthigen Wärmegrad bezeichnet er je nach der Beschaffenheit des Weines 50 bis 65°. Durch viele von Pasteur selbst und von anderen Personen ausgeführte Versuche wurde nun festgestellt, dass bei richtig und rechtzeitig ausgeführtem Erhitzen des Weines:

1. Der Wein wesentlich haltbarer wird, so dass er bei einiger Sorgfalt ohne Gefahr auch in warmen Kellern aufbewahrt und in grosse Ferne verschickt werden kann.

2. Der Wein zuerst zwar trüb, später aber schön hell wird und den Charakter eines älteren Weines annimmt.

3. Von der Güte, selbst der Bouquetweine, nichts verloren geht.

Durch das Erhitzen werden Bestandtheile des Weines unlöslich und es wäre denkbar, dass diese sich ausscheidenden Stoffe zum Leben jener Pflänzchen nöthig sind, so dass also auf oder in erhitzt gewesenem Wein solche Pflänzchen sich nicht mehr entwickeln können, auch wenn sie in den Wein gebracht werden. Nach meinen Versuchen [1]) ist dies nicht der Fall, es bildeten sich Essigpflänzchen und in Folge dessen Essig auch auf dem erhitzt gewesenen Wein, als durch die Luft Sporen der Pflänzchen dahin gelangten. Durch das Erhitzen schützen wir also den Wein nur so lange vor dem Verderben, als es uns gelingt, zu verhindern, dass solche Pflänzchen durch die Luft oder in anderer Weise hinein gelangen.

Erhitzen wir Wein, der noch nicht ganz vergohren ist, also noch Zucker enthält, so wird zwar durch das Tödten der Hefe die Gährung aufgehoben, der Wein kann hell werden und mehr oder weniger lange hell bleiben. Da aber die Stoffe, die zur Ernährung der Hefe nöthig sind, durch das Erhitzen nicht entfernt wurden, so kann sich wieder Hefe bilden, es kann wieder Gährung eintreten, sobald durch die Luft, durch Fässer oder in anderer Weise wieder Hefepflänzchen in den Wein gelangen. Es sind mir denn auch mehrere Fälle bekannt, wo Weinhändler Weine erhitzten, die nicht fertig waren; die Gährung wurde hierdurch, wie angeführt, aufgehoben, sie trat aber später, zuweilen erst nach $^1/_2$ Jahr, wieder ein.

[1]) Nessler, Behandlung d. Weines 65.

Das Erhitzen der Weine in kleinem Maassstab lässt sich in Flaschen, die in Wasser erhitzt werden, leicht ausführen.

Für grössere Mengen Weine sind schon eine Anzahl verschiedener Apparate angefertigt und beschrieben worden. Nach Pasteur wird der Wein in einem verschlossenen, über einem kleinen Dampfkessel stehenden Fass erhitzt und nachdem er den richtigen Wärmegrad erreicht hat, wieder in das Lagerfass geleitet. Nach Leibenfrost[1]) wird der Wein mittelst Röhren durch heisses Wasser, dann durch zu erwärmenden Wein und endlich durch kaltes Wasser geleitet. Bei anderen Apparaten wird mittelst Röhren Dampf durch den zu erwärmenden Wein geleitet. Ein nicht unerheblicher Unterschied zwischen diesen Apparaten besteht darin, dass bei dem Pasteur'schen Apparat der Wein heiss, bei dem Leibenfrost'schen wieder abgekühlt in das Fass gelangt. Pasteur legt Gewicht darauf, dass der Wein heiss in das Fass gebracht wird, weil dann auch die im Fass sich etwa befindlichen Sporen solcher Pflänzchen zerstört werden. Durch richtiges Verschliessen des Fasses kann man dann das Zuführen solcher Pflänzchen durch die Luft abhalten. Wird der Wein noch heiss in das Fass gebracht, so muss dieses auf das Sorgfältigste gereinigt sein und darf besonders auch keinen Weinstein enthalten, denn dieser würde sich im Wein lösen und ihm einen rauhen Geschmack ertheilen, der nur langsam und nur bei niederem Wärmegrad wieder verschwände.

VIII. Zusätze zum Traubensaft und zum Wein.

Schon in den ältesten Zeiten suchte man durch Austrocknen der Trauben, Einkochen des Mostes und durch verschiedene Zusätze einen besseren und einen haltbareren Wein zu erhalten, als dies oft beim Gährenlassen des ursprünglichen Saftes der Trauben allein möglich ist. Columella und Plinius theilen mit, dass Terpentin, Pech, Seewasser, Myrrhen, Cardamonen, Safran und viele andere Stoffe zum Verbessern des Weines angewandt wurden.

Die Wirkung der Harze in Beziehung auf Haltbarkeit habe ich schon bei dem Capitel „Schwächerwerden des Weines" besprochen. Aehnlich wirken wohl manche Gewürze.

In einigen südlichen Ländern, besonders in Griechenland und in der Türkei, ist man so sehr an den starken Geschmack nach Harzen und Gewürzen gewöhnt, dass man solche Weine allgemein den nur aus Traubensaft bereiteten Weinen vorzieht. In den anderen Ländern, wo grosser Weinbau besteht, haben die Zusätze in erster Linie den Zweck,

1) Leibenfrost, Weinlaube 1869, 196.

aus weniger reifen Trauben, also in schlechten Jahrgängen oder bei schlechten Lagen der Rebfelder, so viel als möglich einen ebenso guten Wein zu erhalten, als aus guten, reifen Trauben, ausserdem die Haltbarkeit des Weines zu erhöhen oder die Menge des Weines zu vergrössern. Ueberall stellt man sich aber die Aufgabe, Weine darzustellen, welche den nur aus dem Saft guter Trauben erhaltenen Weinen möglichst gleich sind.

Die unreifen Trauben enthalten zu viel Säure und zu wenig Zucker. Es liegt also sehr nahe, Säure zu entfernen und Zucker zuzusetzen. Beides ist schon seit Tausenden von Jahren in Gebrauch. Plinius spricht öfter von Zusatz von Honig, von Kreide und von Holzasche oder Lauge, von letzterer zum Most. Beim Einkochen des Mostes wird jetzt noch in Griechenland oft Kalk und Asche zugesetzt, wie man mir dort angab, um die Unreinigkeit mit dem entstehenden Schaum zu entfernen.

Es ist übrigens wahrscheinlich, dass die Weine der Griechen und Römer oft sehr viel Säure enthielten. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass in südlichen Ländern durch zu grosse Trockne die Reife der Trauben und somit die Abnahme an Säure unterbrochen wird. Durch das Austrocknen der Trauben und das Einkochen des Mostes wurde ebenfalls die Säure concentrirt und doch scheint die Anwendung von Kreide oder Asche nicht allgemein verbreitet gewesen zu sein. Der Umstand [1]), dass man zum Trinken 1 Thl. Wein mit 4 bis 5 Thln., nach Homer den Maronischen Wein mit 20 Thln. Wasser gemischt hat, spricht ebenfalls für grossen Säuregehalt. Bei der Gährung können nur 18 Vol.-Proc. Weingeist entstehen. Bei obiger Mischung erhielt man also ein an Weingeist jedenfalls sehr schwaches Getränk, das nur durch Säure und etwa durch die zugesetzten Gewürze einen hervorragenderen Geschmack haben konnte.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass auch in späteren Zeiten dem Most häufig Honig oder Zucker zugesetzt wurde; nähere Angaben über Zusatz von Zucker finden wir aber erst in den Mittheilungen von Macquer (1776). Chaptal [2]) (1800) hat die Zweckmässigkeit des Zusatzes von Zucker vom chemischen Standpunkt aus erklärt und zugleich empfohlen, die zu grosse Menge von Säure eines Weines durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk zu entfernen. Unter der Bezeichnung Chaptalisiren des Weines versteht man daher noch jetzt dem Most vor der Gährung Zucker zuzusetzen oder gleichzeitig den Säuregehalt durch Kalk zu vermindern.

Petiot hat auf die grosse Menge werthvoller Bestandtheile hingewiesen, welche bei dem Keltern in den Trestern zurückbleiben, und hat gezeigt, dass man nach dem Auspressen des Saftes noch 3- bis 4mal

[1]) Henderson, Geschichte der Weine 105. [2]) Chaptal, Cours d'Agriculture de Rosier X.

Zuckerwasser auf die Trester giessen und jedesmal noch guten Wein erhalten kann. Dieses sogenannte Petiotisiren ist jetzt in Frankreich sehr gebräuchlich, doch auch in Deutschland wird aus den Trestern ziemlich häufig Wein bereitet.

Das Verfahren von Gall (das Gallisiren) besteht darin, mit Zuckerwasser den zu sauren Most so weit zu verdünnen, dass nach der Gährung ein richtiges Verhältniss von Säure und Weingeist im Wein vorhanden ist. Je nach der Sorte Wein wird als richtiges Verhältniss 0·4 bis 0·6 p. C. Säure und 8 bis 12 Vol.-Proc. Weingeist angenommen.

Man unterscheidet im Handel sogenannte süsse und trockne Weine, erstere enthalten immer eine grössere Menge Zucker, doch wird im heutigen Weinhandel auch bei den trocknen Weinen Werth auf Süsse gelegt, und so trachtet man denn jetzt weit mehr als früher einen gewissen Gehalt an Zucker auch in jenen Weinen zu erhalten, welche von Natur aus nicht süss bleiben. Zu dem Zweck wird entweder hinreichend Zucker oder eingekochter Most zugesetzt, oder die Gährung wird durch Zusatz von Weingeist oder durch starkes Einbrennen des Fasses mit Schwefel unterbrochen, oder saure Weine werden durch solche Weine versüsst, welche noch Zucker enthalten, oder endlich man setzt dem Wein Glycerin zu.

Es lässt sich nicht verkennen, dass dieses künstliche Süsshalten oder Versüssen des Weines sowohl für den Producenten als den Consumenten erhebliche Nachtheile haben kann. Durch den eingekochten Most bringen wir nicht nur Zucker, sondern auch Extractivstoffe in den Wein, die wesentlich zum späteren Trübwerden des letzteren beitragen. Bei dem Unterbrechen der Gährung durch Weingeist oder schweflige Säure bleiben Stoffe im Wein, die bei weiterer Gährung als Hefe entfernt worden wären. Wird der Wein mit Wasser oder schwachem Wein verdünnt oder verflüchtigt sich Weingeist oder schweflige Säure oder endlich geht letztere durch Einwirkung der Luft in Schwefelsäure über, so beginnt der Wein wieder zu gähren, wird trüb und ändert vollständig seine früheren Eigenschaften. Dasselbe tritt ein, wenn ein zuckerreicher Wein zum Versüssen eines zuckerfreien Weines benutzt wird. Die Gährung des ersteren findet nicht statt, weil zu viel Weingeist oder schweflige Säure vorhanden ist oder weil die Bestandtheile, die zur Ernährung der Hefe nöthig sind, fehlen. Der saure Wein verdünnt den Weingeist und die schweflige Säure und enthält, was besonders wichtig ist, meist noch viele Stoffe, welche Hefe ernähren können, so dass diese beiden Weine, wenn jeder für sich auch nicht mehr zur Gährung gekommen wäre, jetzt gähren, wenn sie gemischt werden und Hefezellen durch die Luft oder durch das Fass hineingelangen. Manchmal tritt eine solche Gährung erst nach Wochen oder Monaten ein.

Die hier angeführten Verhältnisse tragen unzweifelhaft wesentlich

dazu bei, dass hell gewesene Weine wieder trüb werden und dass bei Ausstellungen zuweilen so viel Weine trüb sind. Es war dies in Wien in hohem Grade der Fall.

Diese verschiedenen Methoden, den Wein süss zu erhalten, oder süss zu machen, sind zwar nicht ausschliesslich Eigenthümlichkeiten einzelner Weinländer[1]), doch können wir annehmen, dass das Einkochen des Mostes vorzugsweise nur in Spanien, Portugal, Italien und Griechenland und auch da von Jahr zu Jahr weniger ausgeführt wird. Grosse Mengen Weingeist (bis zu 10 p. C. des Weines) werden in den genannten Ländern und zum Theil in Frankreich zugesetzt, besonders dann, wenn er für den englischen Markt bestimmt ist. Der Geist der starken spanischen, portugiesischen und italienischen Weine, den man oft der südlichen Sonne zuschreibt, rührt zum grösseren Theil von den Kartoffelfeldern Norddeutschlands her. Weinen, welche auf sehr grosse Entfernung besonders nach aussereuropäischen Ländern geschickt werden, setzt man übrigens sehr häufig auch in anderen Ländern bald mehr, bald weniger Weingeist zu, um die Haltbarkeit derselben zu erhöhen.

Die Anwendung der schwefligen Säure, um den Weisswein süss zu halten, ist besonders in Frankreich üblich. Der Zusatz von Zucker zum Most ist in Frankreich, Oesterreich, der Schweiz und Deutschland ziemlich verbreitet. Das Versüssen saurer Weine durch süsse, südliche Weine, die selbst schon nach einer dieser Methoden süss gehalten wurden, findet am meisten in Deutschland statt.

Mit Glycerin versüsst werden wohl die Weine nur bei Weinhändlern und zwar wahrscheinlich vorzugsweise in England, Deutschland und Oesterreich.

Noch im vorigen Jahrhundert wurde, wie es scheint, öfter Bleizucker oder Bleiglätte zum Versüssen des Weines verwendet, wenigstens findet man in allen älteren Büchern über Wein Mittel angegeben, wie Blei im Wein erkannt werden kann. In neuerer Zeit findet eine solche Verfälschung wohl nicht mehr statt, dagegen kommen viele Weine im Handel vor, die sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung als in ihren Eigenschaften vom Wein, der nur aus Traubensaft gewonnen wird, wesentlich abweichen.

Ob und wie weit es als Verfälschung zu betrachten ist, wenn chaptalisirte, petiotisirte oder gallisirte Weine als echte Weine verkauft werden, will ich hier nicht erörtern, so viel aber steht fest, dass diese Verfahren, richtig ausgeführt, sowohl für die Weinproducenten als für die Consumenten von grossem Werth sind, denn nur dadurch ist es möglich, regelmässig einen billigeren und doch guten Wein zu erzeugen.

[1]) S. Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 von der Centralcommission des deutschen Reiches I, Heft 3, 79 u. f.

Wenn man auch den Anforderungen jener Consumenten Rechnung tragen will, die lieber mehr zahlen, aber reine, das heisst nur aus Traubensaft dargestellte Weine verlangen, und wenn man es auch als ganz erklärlich und keineswegs ungerechtfertigt findet, dass die Weinproducenten, welche nur reinen Wein verkaufen, Schutz gegen jene Concurrenten verlangen, die durch Darstellung künstlicher oder durch Verbessern geringer Weine billiger produciren und diese Weine als reine verkaufen, so ist es doch unmöglich eine scharfe Grenzlinie zu ziehen, wo im Weinhandel die Ehrlichkeit aufhört und der Betrug beginnt. Manche setzen ohne alles Bedenken schweflige Säure, oft im Uebermaass, Gerbstoff, Hausenblase oder Leim oder Weingeist zu, oder verkaufen den Wein eines Jahrgangs oder einer Gegend für Wein eines anderen Jahrgangs oder einer anderen Gegend, oder verbessern einen kranken Wein und bieten ihn als gesunden Wein an, obschon sie nicht wissen, ob der Wein nicht in kurzer Zeit wieder krank wird, sie verlangen aber von Anderen, dass jeder Zusatz zum Traubensaft beim Verkauf des Weines angegeben werde und erklären alle jene für Betrüger, die aus einem geringeren Wein einen besseren darstellen und ihn als sogenannten Naturwein verkaufen.

Nach dem, was wir von dem Weinhandel wissen, sind alle Versicherungen, es werde nur ausschliesslich aus Traubensaft dargestellter Wein verkauft, mit Vorsicht aufzunehmen, ob diese Versicherungen auch von Einzelnen oder von Vereinen gegeben werden.

Je mehr es gelingt auch chemisch nachzuweisen, ob und wie weit ein gegebener Wein dem nur aus Traubensaft gewonnenen Wein gleicht, um so ehrlicher wird der Weinhandel werden, um so mehr wird man aber auch jenes Misstrauen fallen lassen, das die Consumenten heute noch gegen jeden Zusatz zum Most oder Wein hegen und zu dem sie insofern ganz berechtigt sind, als sie meist selbst den Wein nicht genügend beurtheilen können und oft Weine in den Handel gebracht werden, die den Namen „Wein“ nicht mehr verdienen.

Nicht selten werden aber auch gerade jene Weine, die nur aus Traubensaft dargestellt wurden, aus Unkenntniss der Sache für unechte erklärt, z. B. sehr saure Weine; in Gegenden, wo das Braunwerden des Weines nur sehr selten vorkommt, hält man einen Wein immer für verfälscht, wenn der weisse Wein braun wird oder der rothe Wein starken Absatz bildet und sich entfärbt; wird der Wein beim Transport oder wenn er der Kälte ausgesetzt wurde stark trübe, so gilt das wieder als Beweis der Verfälschung, und doch ist es ganz klar, dass, wer mit Sachkenntniss Weine fabricirt, gewiss nicht zu viel Säure oder braun werdende Stoffe verwendet, während all diese Erscheinungen bei dem Wein rein aus Traubensaft vorkommen können. Es kamen mir schon wiederholt Fälle vor, wo viele Leute, selbst Wirthe und Weinhändler,

einen Wein als unecht erklärten, weil er braun und trübe wurde und seinen Geschmack änderte.

Im Jahr 1427 [1]) wurden zu Köln Weinhändler an den Pranger gestellt und mit Ruthen aus der Stadt gepeitscht, weil sie Farbe und Geschmack des Weines änderten. Ich bin geneigt anzunehmen, dass dort ein ähnlicher Fall vorlag.

Die Anwendung eines Eies, um die Verfälschung zu erkennen, habe ich beim Schwarzwerden des Weines besprochen.

Einige chemische Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Weine will ich hier anführen:

Bei der Fabrikation von Wein wird gewöhnlich als Säure Weinsäure, oder Citronensäure, oder ein Auszug von Tamarinden, die Citronensäure enthalten, angewandt. Da nun nach meinen Untersuchungen [2]) die Weine keine oder nur wenig freie Weinsäure und keine Citronensäure enthalten, so lässt sich aus dem Nachweis von viel freier Weinsäure mit Wahrscheinlichkeit, von Citronensäure mit Sicherheit schliessen, dass der Wein ganz oder theilweise aus anderen Stoffen als Traubensaft bereitet wurde. Die freie Weinsäure im Wein nachzuweisen gelingt am besten in der Weise, dass man den Wein durch Schütteln mit fein zerriebenem Weinstein mit diesem sättigt und dem Filtrat essigsaures Kali zusetzt. Bei Vorhandensein von freier Weinsäure entsteht ein Niederschlag. Bei den meisten reinen Weinen entsteht dagegen ein Niederschlag, wenn man statt des essigsauren Kalis Weinsäure zusetzt; ein Beweis, dass noch an andere Säuren gebundenes Kali vorhanden ist. Zum Nachweis von Citronensäure wird der Wein mit Kalk in Ueberschuss versetzt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, zum Ausfällen der Schwefelsäure Chlorbarium zugesetzt und das Filtrat mit Ammoniak alkalisch gemacht; bei Anwesenheit von Citronensäure entsteht hierbei (wenn ein Ueberschuss von Chlorbarium zugesetzt wurde) oder nach Zusatz von Barytwasser ein Niederschlag.

Der Gehalt an Trockensubstanz giebt oft auch Anhaltspunkte, zu beurtheilen, ob bei einem Wein mehr oder weniger Zusätze gemacht wurden. Weitaus die meisten nicht süssen Weine enthalten 1·6 bis 2·2 p. C. [3]) Extractivstoffe; findet man in einem Wein erheblich weniger, so weist dies darauf hin, dass entweder Zuckerwasser zum Most oder Weingeist und Wasser zum Wein verwendet wurde.

Statt der Bestimmung der Trockensubstanz kann, wie es bei Bier gewöhnlich geschieht, der Weingeist verdunsten und der Rückstand wieder auf das ursprüngliche Volumen verdünnt werden. Bei reinem Wein

[1]) Mittheilungen aus der Geschichte des Weinbaues am Rhein, an der Mosel und der Nahe. Mannheim 1826, 13. [2]) Nessler, Wochenbl. d. landw. Vereins in Baden 1874, Nro. 27. [3]) Eine Zusammenstellung sämmtlicher Bestimmungen der Gehalte an Zucker, Alkohol, Säure und Extractivstoffen hat E. Wagemann in den Ann. d. Oenol. III, 135 gegeben.

beträgt das Volumgewicht dieser Flüssigkeit gewöhnlich 1·007 bis 1·008 und darf nicht unter 1·005 betragen.

Bei den braunen Weinen kann man den braunen Farbstoff echter Weine [1]) von dem Caramel, mit welchem die künstlichen Malaga u. s. w. gefärbt sind, dadurch unterscheiden, dass ersterer durch Eiweiss gefällt wird, letzterer nicht [2]).

IX. Bereitung von Schaumweinen.

Die Bereitung moussirender Getränke ist ohne Zweifel schon sehr alt und an und für sich ausserordentlich einfach. Jeder Wein, der vor Beendigung der Gährung in Flaschen gefüllt und gut verkorkt wird, setzt die Gährung in diesen fort und wird Schaumwein, weil die sich bildende Kohlensäure im Wein bleibt und erst entweicht, wenn die Flasche geöffnet wird. Weine, die nicht sehr reich sind an Weingeist, sind hierbei allerdings Krankheiten, besonders dem Zähwerden, ausgesetzt. Solche ganz in ursprünglichster Weise dargestellte Schaumweine findet man besonders in Italien (Asti) und der Schweiz (Tessin). Moussirender Obstwein ist in Frankreich unter dem Namen Cidre de Normandie bekannt.

Nach Beendigung der Gährung ist jeder Wein mit Kohlensäure gesättigt. Durch wiederholtes Ablassen wird letztere bei weitaus den meisten Weinen so weit entfernt, dass beim Ablassen des Weines aus einem Fass oder beim Ausgiessen aus einer Flasche keine Blasen mehr entstehen und der Geschmack der Kohlensäure nicht mehr bemerkbar ist. In der Moselgegend fand ich wiederholt ganz helle Flaschenweine, welche noch sehr reich waren an Kohlensäure und den Uebergang bildeten zwischen stillem Wein und Schaumwein. Offenbar verwendet man dort besondere Aufmerksamkeit auf das Ablassen des Weines, um die Kohlensäure in diesem zurückzuhalten, während man sonst absichtlich die Kohlensäure entfernt.

Wenn ich gesagt habe, die Darstellung von Schaumweinen sei sehr einfach, so ist das nur richtig, so lange man nicht die Anforderungen an sie stellt, die heute an den Schaumwein des Handels gestellt werden. Der Wein muss klar sein, er muss einen harmonischen Geschmack haben, das heisst weder die Säure, noch der Zucker, noch der Weingeist dürfen störend hervortreten; endlich sollen die Kohlensäureblasen nicht

[1]) Nessler, Behandl. d. Weines 130. [2]) Seit dem Druck obiger Zeilen sind noch betreffende Untersuchungen ausgeführt worden und verweise ich für das Erkennen der mit Traubenzucker versetzten Weine auf: Neubauer, Fresenius' Zeitschrift, XV. Jahrgang, 2. Heft, und für das Erkennen fremder Farbstoffe im Rothwein auf: Nessler, Weinlaube 1876, No. 6. und Annalen der Oenologie, 5. Bd. 4. Heft.

zu rasch verschwinden, das Perlen des Schaumweines soll anhaltend sein. Um dies zu erreichen ist Kenntniss bei der Wahl der Traubensorten, Uebung und grosse Aufmerksamkeit bei der Bereitung der Weine nöthig.

Die ersten Schaumweine, die sich einen grossen Namen erworben haben, sind bekanntlich die Weine der Champagne und werden jetzt in Frankreich jährlich 16 bis 18 Mill. Flaschen erzeugt.

In Deutschland sollen die ersten Schaumweine von einem Kaufmann, C. Häusler [1]) in Kirchberg in Schlesien, fabrikmässig dargestellt worden sein. Im Jahr 1850 gab es in Deutschland 43 Häuser, welche Schaumweine fabricirten, mit einer jährlichen Production von 1 275 000 Flaschen. Nach dem deutschen Katalog der Wiener Weltausstellung bestanden 1873 in Deutschland 50 Fabriken mit einer Production von etwa 4 000 000 Flaschen.

Unter den deutschen Schaumweinen sind zwei Sorten wesentlich von einander verschieden. Die einen werden nach der französischen Methode vorzugsweise aus blauen Trauben dargestellt, zu den anderen, sogenannten moussirenden Rheinweinen, werden Rhein- oder Moselweine verwendet; letztere zeichnen sich durch das diesen Weinen eigene Bouquet aus. Die ersteren werden vorzugsweise in Bayern, Würtemberg und Baden, letztere im Rheingau und an der Mosel fabricirt. Beide Sorten fanden bei dem Preisgericht in Wien grosse Anerkennung und wurde einstimmig erklärt, dass man in Deutschland grosse Fortschritte in der Schaumweinfabrikation gemacht hat.

Bei schwarzen Trauben muss selbstverständlich das Keltern rasch nach dem Zerstampfen der Trauben vorgenommen werden, wenn man einen weissen Wein haben will.

Den Most lässt man in Kufen sich absetzen, zieht ihn nach 24 bis 36 Stunden ab und lässt ihn in Fässern vergähren. Während die einen Fabrikanten dem Most je nach der Beschaffenheit desselben grössere oder kleinere Mengen Zucker zusetzen und die Gährung durch eine Wärme von 15 bis 18^0 beschleunigen, lassen Andere den Most in kühlen Kellern vergähren und setzen statt Zucker Weingeist oder Cognac zu. Durch diese Zusätze wird der Alkoholgehalt erhöht, was dazu beiträgt, das Zähwerden des Weines und andere Krankheiten abzuhalten. Der Zusatz von Zucker dürfte den Vortheil haben, dass dadurch mehr Hefe entsteht, also mehr Stoffe entfernt werden, welche später schädlich wirken können. Nachdem diese Gährung beendet ist, wird der Wein in ein eingebranntes Fass abgelassen, mit Hausenblase geschönt und 4 bis 6 Wochen liegen gelassen, abermals abgezogen und geschönt. Nach abermaligem Lagern von einigen Wochen wird der helle, junge Wein in Flaschen gefüllt.

[1]) Dr. W. Hamm, Das Weinbuch 137.

Da dieser junge Wein nicht genügend Zucker enthält, um die nöthige Kohlensäure zu erzeugen, so wird jetzt der aus Zucker, Weingeist und Wasser bestehende sogenannte Liqueur zugesetzt.

Nachdem die Flaschen verkorkt und zugebunden sind, werden sie so gestellt, dass sich die entstehende Hefe am Kork ansammelt, was durch regelmässiges oft wiederholtes Bewegen der Flasche befördert wird. Nach einiger Zeit wird die Flasche geöffnet und durch das sogenannte Ausspritzen die Hefe entfernt. Die Flasche wird jetzt wieder mit Wein und Liqueur gefüllt zugebunden.

In jeder Fabrik macht man andere Zusätze zum Liqueur, die meist Geheimniss der Fabrik sind und dem Wein Wohlgeschmack ertheilen sollen.

Ein wesentlicher Verlust entstand früher dadurch, dass sehr viele oft bis 20 p. C. der Flaschen zersprungen sind. Durch bessere Flaschen und besonders dadurch, dass man gelernt hat den Zucker im Wein zu bestimmen und zu berechnen [1]), wie viel davon im ersten Liqueur zugesetzt werden darf, ohne zu viel Kohlensäure also einen zu grossen Druck entstehen zu lassen, haben es manche Fabriken so weit gebracht, dass nur etwa 4 p. C. Flaschen zerspringen.

Nicht selten wird es nöthig, dem Wein mit dem letzten Liqueur etwas Säure zuzusetzen. Wird hierzu Weinsäure verwendet, so kommt es vor, dass der Wein in den Flaschen trüb wird. Wenn wir uns daran erinnern, dass im Wein gewöhnlich noch an andere Säure als Weinsäure gebundenes Kali vorhanden ist und in Folge dessen durch Zusatz von Weinsäure Weinstein abgeschieden wird, so lässt sich dieses den Schaumweinfabrikanten oft sehr belästigende Trübwerden des Weines leicht erklären. Das Mittel demselben vorzubeugen wird darin bestehen, entweder eine andere Säure (Citronen- oder Aepfelsäure) anzuwenden oder aber die kleine Menge Kali schon aus dem ursprünglichen Wein durch Zusatz von etwas weinsaurem Natron zu entfernen.

Es liegt sehr nahe, statt des umständlichen und kostspieligen Verfahrens, das oben angegeben wurde, die Kohlensäure in den fertigen Wein einzupumpen, in gleicher Weise, wie es bei der Bereitung der künstlichen Gaswasser geschieht. Es wurden denn auch schon vielfach Versuche in dieser Richtung ausgeführt und wird ziemlich viel Schaumwein so dargestellt, doch gelang es bis jetzt nicht, einen ebenso guten Wein zu erzeugen, als nach der ursprünglichen Methode der Schaumweinbereitung.

[1]) Siehe hierüber Muspratt's Chemie, bearbeitet von Stohmann, fortgesetzt von D. Kerl 1187.

X. Fruchtweine und Meth.

Eine grosse Reihe pflanzlicher Stoffe, welche Zucker oder Stärkemehl enthalten, können zur Bereitung von weinähnlichen Getränken verwendet werden. Bei der Ausstellung in Wien fanden sich Weine vor aus Orangen, Ananas, Feigen, Johannis-, Stachel-, Heidel- und Erdbeeren, aus Aepfeln, Birnen und aus Zuckerrohr. Von Japan war ein weinähnliches Getränk aus Reis ausgestellt.

In allen diesen Weinen treten als wesentlichste Bestandtheile der Weingeist und die Säure auf, ersterer entsteht aus Zucker, letztere ist theilweise in den Pflanzenstoffen enthalten, entsteht aber je nach der Behandlungsweise bald in grösserer bald in kleinerer Menge bei und nach der Gährung.

Von allen Früchten, welche zur Bereitung von Fruchtweinen verwendet werden, liefert keine einzige einen Saft, der für sich allein zur Bereitung von Wein so geeignet wäre wie der Saft der Trauben.

Die Aepfel und Birnen werden bekanntlich in sehr grosser Menge zu Obstwein verwendet. Da sie aber gewöhnlich nur 7 bis 9 p. C. Zucker enthalten, so entstehen bei der Gährung des Mostes nur $3^1/_2$ bis 5 Vol.-Proc. Weingeist. Dieser Weingeistgehalt ist zu niedrig, um die Haltbarkeit des Obstweines zu sichern, um so mehr, als bei der Vergährung von so wenig Zucker wenig Hefe ausgeschieden wurde, also viel stickstoffhaltige Bestandtheile zurückbleiben, welche zum Verderben des Obstweines Veranlassung geben können. Um ihn stärker zu machen, wird entweder vor der Gährung Zucker oder zu irgend einer Zeit Weingeist zugesetzt. Im ersteren Fall werden durch stärkere Hefebildung mehr stickstoffhaltige Bestandtheile abgeschieden und es bilden sich bei der Gährung mehr Stoffe, welche den Wohlgeschmack des Getränkes erhöhen. Der Wein wird also hier zugleich besser und haltbarer. Ein Zusatz von 2 Kg Zucker zu 1 Hl Most erhöht den Weingeistgehalt um etwa 1 p. C. und trägt wesentlich zur Verbesserung des Obstweines bei.

Bei den vergohrenen Getränken, welche nur wenig Weingeist enthalten, ist häufig ein gewisser Gehalt an Kohlensäure nothwendig oder doch erwünscht, um das Getränk erfrischender zu machen. Es ist dies auch bei dem Obstwein der Fall. Nicht selten wird nun durch das Streben, dem Obstwein Kohlensäure zu erhalten, der Grund zum Verderben des Mostes gelegt. Die Praktiker haben schon längst herausgefunden, dass durch das Ablassen des Obstweines dieser schlechter wird, das heisst ein Theil der Kohlensäure geht verloren; deshalb hat sich die Ansicht in den meisten Obstweingegenden verbreitet, dass man diesen Wein nicht von der Hefe ablassen dürfe. Wir wissen aber, dass die Hefe selbst in Traubenwein, der 8 bis 10 p. C. Weingeist enthält,

sich zersetzen und zum Verderben des Weines Veranlassung geben kann. Es ist dies noch viel mehr der Fall beim Obstwein, der, wie erwähnt, nur $3^1/_2$ bis 5 p. C. Weingeist enthält. Es kommt deshalb, selbstverständlich in warmen Kellern mehr als in kalten, häufig vor, dass schon im ersten Sommer der Obstwein eben durch die Fäulniss der Hefe vollständig verdirbt.

Die Aufgabe, die Hefe als Quelle des Verderbens zu entfernen und doch Kohlensäure im Wein zu erhalten, lässt sich nun mit Leichtigkeit dadurch lösen, dass der Wein bald nach der Hauptgährung von der Hefe abgelassen wird. Der Wein enthält jetzt noch 0·4 bis 0·6 p. C. Zucker, der bei der Nachgährung wieder hinreichend Kohlensäure entstehen lässt.

Johannis- und Stachelbeeren werden besonders in England in ziemlich grosser Menge zu Wein verwendet. Sie enthalten zu wenig Zucker und zu viel Säure, so dass man 1 Thl. Saft gewöhnlich mit 3 Thln. Zuckerwasser von etwa 30 p. C. Zucker vermischt.

In Beziehung auf Gährung, Einwirkung der Luft und der Wärme sowie Krankheiten gilt in den meisten Beziehungen dasselbe, was beim Traubenwein gesagt wurde.

Der bekanntlich aus Honig bereitete Meth war bei der Ausstellung in Wien fast nur von Russland ausgestellt. Den Jurymitgliedern, die an Traubenwein gewöhnt waren, wollte der Meth als ein süsses, bouquetloses, ziemlich starkes Getränk nicht munden. Erwähnenswerth ist, dass bei Meth von Petersburg der Preis von 5 Rubel, ja bei einer Flasche aus dem vorigen Jahrhundert von 15 Rubel angegeben war.

Die Auszeichnungen für Weine auf der Wiener Weltausstellung sind unter Gruppe IV „Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie“ vermerkt.

Bier.

Von Dr. Carl Lintner,
Professor in Weihenstephan.

Die Bierbrauerei hat in den letzten Decennien einen riesenhaften Aufschwung genommen und zwar nicht nur auf dem continentalen Gebiete, sondern selbst weit darüber hinaus, wie denn auch auf der Wiener Weltausstellung Nord- und Südamerika durch Ausstellung ihrer Biere vertreten waren. Ueberhaupt ist die Kunst des Bierbrauens aus dem Stadium eines empirischen Gewerbes herausgetreten und ist bereits auf dem besten Wege, zu einer ihrer Zwecke klar bewussten Disciplin der Zymotechnik heranzuwachsen. Besonders hat der bauliche und mechanische Theil der Bierbrauerei ausserordentliche Fortschritte, theils in der Errichtung zweckmässiger Malz-, Gähr- und Lagerkeller, theils in der Adaptirung der Dampfkraft und Anlage entsprechender Malzdarren, Brau- und Kühlvorrichtungen gemacht, während dagegen der chemisch-physiologische Theil erst in der allerjüngsten Zeit, unterstützt durch die trefflichen Arbeiten hervorragender Chemiker und Pflanzenphysiologen, fruchtbringend in der ausübenden Praxis der Bierbrauerei zu werden beginnt. Während die Bereitung der obergährigen Biere in den letzten Decennien nur wenige Veränderungen erfahren hat, ist man in der Darstellung der untergährigen Biere wesentlich fortgeschritten und ist nun im Stande, Biere herzustellen, welche durch ihre Güte und Haltbarkeit immer mehr und mehr den Markt erobern.

Die Rohmaterialien.

Hier nimmt immer noch die Gerste die erste Stelle ein, indem Mais, Reis, Kartoffeln, Stärke, Stärkezucker im Allgemeinen nur in verhältnissmässig geringen Quantitäten zu theilweisem Ersatz der Gerste (des Malzes) verwendet werden.

Die Gerste ist desswegen von allen Getreidearten am besten zur Brauerei geeignet, weil ihr Stärkegehalt in verschiedenen Jahrgängen

nur in engen Grenzen schwankt und in richtig gekeimtem Zustande am kräftigsten die Stärke in Zucker überzuführen im Stande ist. Am liebsten verwendet man die zweizeilige Sommergerste (*Hordeum distichon*), deren Samen grösser und schwerer sind als diejenigen der anderen Arten. Sie giebt z. B. dem Volumen nach mehr Bier als die sechszeilige, sehr häufig in England zur Brauerei benutzte Gerste. Ausser diesen Gerstenarten wird auch in Norddeutschland hier und dort die vierzeilige Gerste oder kleine Gerste (*Hordeum vulgare*) verbraut, welche vor anderen Gerstensorten den Vorzug schnelleren Wachsthums hat. Von einer zum Bierbrauen bestimmten Gerste wird verlangt: dass sie an den Enden eine lichtgelbe Farbe zeige, von gleichem Korn, gleich reif, hart, feinhülsig und schwer von Gewicht sei. Da dieselbe mit dem Alter die Keimkraft verliert, so soll sie nicht älter als ein Jahr sein. Eine schwere Gerste wird desshalb gewählt, da ihr Gewicht mit dem Stärkegehalt Hand in Hand geht. Das Gewicht derselben bestimmt man entweder mit der Gerstenwage (Kornwage), oder indem man direct ein Hectoliter Gerste wiegt. Die Gerstenwage besteht aus einem gewöhnlichen Wagbalken, auf dessen einer Seite eine Wagschale zum Auflegen der Gewichte angebracht ist, während auf der anderen Seite ein Blechgefäss sich befindet, welches leer den 500sten oder 1000sten Theil eines Hectoliters hält. Dieses lässt man nun mittelst eines zweiten Gefässes, welches unbedeutend grösser ist und unten eine kleine Oeffnung hat, behutsam voll laufen, streicht dann jenes richtig ab und hängt es an den Balken zum Abwägen. Die Gewichtstheile werden in derselben Weise zum Centner reducirt wie das Maass zum Hectoliter. Habich[1]) hat vorgeschlagen, das Volumgewicht der Gerste mit einer Chlorcalciumlösung zu bestimmen. Zu diesem Zwecke legt man die Gerste in eine solche Lösung von circa 50° Beaumé und setzt so lange Wasser unter Umrühren hinzu, bis die Körner anfangen auf den Boden zu sinken, zum grössten Theil aber noch in der Flüssigkeit schweben; hierauf bestimmt man mit einem Aräometer das Volumgewicht der Chlorcalciumlösung. Nach von Habich mit Gerstensorten gemachten Bestimmungen zeigen sich folgende Resultate:

Zweizeilige Gerste (*Hordeum distichon*) schwimmt in einer Lösung von 33 bis 37° B.,
vierzeilige Gerste (*Hordeum vulgare*) schwimmt in einer Lösung von 30 bis 34° B.,
sechszeilige Gerste (*Hordeum hexastichon*) schwimmt in einer Lösung von 27 bis 31° B.,
Himalayagerste schwimmt in einer Lösung von 38 bis 40° B.

[1]) Habich, Schule der Bierbrauerei 91.

Stein[1]) bediente sich später einer Kochsalzlösung von einem solchen Grade der Verdünnung, dass sie sich mit gewöhnlichem Spiritus vermischen lässt ohne Kochsalz abzusetzen. Es werden dann eine beliebige Menge Körner in die Kochsalzlösung gebracht und rasch so viel Weingeist unter Umrühren zugeschüttet, bis die eine Hälfte derselben schwimmt, die andere am Boden liegt. Mit einem Aräometer wird alsdann das Volumgewicht der Flüssigkeit bestimmt, welches gleich ist dem mittleren Volumgewicht des Getreides.

Deuringer[2]) weist auf den Einfluss des Bodens und der Witterung auf den Werth der Gerste hin. Nach dessen Versuchen steigt das Gewicht vom Hectoliter Gerste in günstigen bis zu 70·56 Kg, in mittleren nur bis 68·04 Kg, dagegen in sehr ungünstigen Jahrgängen auf 65·52 Kg, wogegen in letzteren die geringste noch zum Brauen taugliche Gerste 55·44 Kg per Hectoliter wiegt. Aus diesen Daten geht eine Gewichtsdifferenz der Braugerste von 55·44 bis 70·56 Kg per Hectoliter hervor.

Der Hopfen, welcher in der Bierbrauerei benutzt wird, besteht bekanntlich aus den weiblichen Blüthen des Hopfens *(Humulus lupulus L.)*, den sogenannten Hopfenkätzchen und hat bis jetzt durch keine andere Bitterstoffe enthaltende Pflanze ersetzt werden können. Die Dolden zeigen unter den Blättchen oder Schuppen gelbe rundliche Körner oder Drüsen, die als das Hopfenmehl oder Lupulin die werthvollsten Bestandtheile des Hopfens enthalten. In der Bierbrauerei wird in der Regel nur der cultivirte Hopfen verwendet, da der wildwachsende die nutzbaren Eigenschaften nur in geringem Grade besitzt. Der Hopfen macht das Bier für die Gesundheit weit zuträglicher und für den Genuss angenehmer, indem er durch seine bitteren Stoffe den zu süssen Geschmack verdeckt und dem Biere ein angenehmeres Aroma ertheilt.

In Betreff der verschiedenen Arten verhält sich der Hopfen wie der Wein und sind von diesem mannichfache Spielarten bekannt. Die für die Brauerei wichtigen Bestandtheile des Hopfens sind nur in einem gut erhaltenen und frischen Hopfen enthalten, sie verlieren und verändern sich bei längerer mangelhafter Aufbewahrung, wobei der Hopfen sein Aroma und sein Ansehen einbüsst, indem er dann dunkler und meist gefleckt erscheint. Am ersten erleidet das flüchtige Oel eine wesentliche Veränderung, es wird durch Oxydation theilweise in Valeriansäure verwandelt, theilweise verharzt. Desswegen ist es vortheilhaft, nur frischen Hopfen zu verwenden oder solchen, der nicht über ein Jahr alt ist, und daraus erklärt sich auch die grosse Preisschwankung, welcher der Hopfen in den verschiedenen Jahrgängen aus-

[1]) Ueber Stein's einschlägige Versuche siehe Abschnitt Malz. [2]) Deuringer, die Bierfrage in Bayern im Jahre 1861.

gesetzt ist, und warum man schon seit Jahren darauf bedacht ist, eine Methode zu finden, wodurch der Hopfen unbeschadet seiner Wirksamkeit längere Zeiträume hindurch sich aufbewahren liesse. Am besten hat sich bis jetzt bewährt das Schwefeln, Darren und Pressen des frischen Hopfens und Aufbewahren in möglichst luftdichten Säcken oder Blechbüchsen. So wird, seitdem Liebig sich für das Schwefeln des Hopfens ausgesprochen hat, wenigstens jeder Hopfen für den Export behandelt. Das Schwefeln bewirkt bei dem Hopfen wie bei anderen Pflanzen, dass er sein Vegetationswasser leichter verliert, d. h. das Wasserbindungsvermögen ein anderes wird, zugleich verbindet sich die Säure mit gewissen leichter zersetzbaren Bestandtheilen des Hopfens und macht ihre Molecule in einem gewissen Grade stabil, so dass diese Stoffe nun der Selbstzersetzung nicht so leicht anheimfallen. Die chemische Verbindung zwischen den fäulnissfähigen Bestandtheilen des Hopfens und der schwefligen Säure ist eine ziemlich schwache, sie kann durch siedendes Wasser u. s. w. wieder aufgehoben werden.

Das Schwefeln wird aber nicht allein zum Conserviren des frischen Hopfens angewendet, sondern auch um verdorbenen und alten abgestandenen Hopfen wieder scheinbar aufzufrischen, d. h. ihm wenigstens das Ansehen eines jüngeren Productes zu ertheilen. Die beste Methode, um geschwefelten Hopfen zu erkennen, ist noch immer die vom Dr. Heidenreicher in Ansbach, welche darauf beruht, dass die im Hopfen enthaltene schweflige Säure durch Behandeln mit Zink und Salzsäure in einem kleinen Gasentwickelungsapparate in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, welchen man in eine Lösung von essigsaurem Blei oder in eine alkalische Nitroprussidnatriumlösung leitet. Ersteres Reagens giebt die bekannte schwarze Fällung von Schwefelblei, in dem Falle der Hopfen geschwefelt ist, letzteres, von Rud. Wagner vorgeschlagen, bringt eine brillante blaue oder violette Färbung der Flüssigkeit hervor. Dr. Griessmayer empfiehlt statt Zink und Salzsäure das Natriumamalgam anzuwenden.

Die für die Brauerei wichtigen Bestandtheile des Hopfens finden sich theilweise in allen Theilen der Hopfendolde, hauptsächlich aber im Hopfenmehl, dem sogenannten Lupulin. Das Lupulin stellt gelbe im Mittel etwa 0·16 Millimeter Durchmesser haltende unregelmässige Kügelchen dar, die im frischen Zustande klebrig sind, indem sie neben harzartigen Körpern das ätherische Oel enthalten, welche beide Substanzen zu einem balsamartigen Gemische vereinigt sind. Durch längeres Aufbewahren dunstet das ätherische Oel ab und es hinterbleibt das trockne Harzkügelchen in eingeschrumpftem Zustande und nimmt dabei eine mehreckige Form an. Nach Homan werden zunächst in den Drüsen nur ätherische Oele gebildet, welche durch Uebergehen in höhere Oxydationsstufen verharzen. Wird die Cuticula der Drüse zer-

stört, so geht die Oxydation bei ungehemmtem Luftzutritt schneller und energischer vor sich und begünstigt die Baldriansäurebildung.

Die chemischen Bestandtheile des Lupulins sind ziemlich zahlreich. Es finden sich darin ausser dem ätherischen Oel eine in Wasser unlösliche in alkoholischer Lösung äusserst bitter schmeckende, in reinem Zustande farblose krystallisirbare Substanz, dann wachsähnliche Materien, und aus dem krystallinischen Körper durch Oxydation entstandene harzartige Substanzen, ausserdem ein eigenthümlicher gelber Farbstoff. Weiter findet man unter den Bestandtheilen des Hopfens Gerbsäure, Gummi u. s. w. aufgeführt. Auch geringe Mengen Zucker und Bernsteinsäure sind im Lupulin enthalten.

Für den Brauer hat die erwähnte krystallinische Substanz das nächste Interesse. Dieselbe ist im Jahre 1862 von Lermer im Reischauer'schen Laboratorium zu München isolirt und mit dem Namen: Lupulopikrin oder Hopfenbittersäure belegt worden[1]). Sie stellt ein mit ausserordentlicher Krystallisationsfähigkeit begabtes, chemisch selbständiges Einzelglied dar, indem sie in zolllangen, sehr vollständig ausgebildeten Prismen erhalten werden kann. Diese Krystalle zeichnen sich durch eine grosse Sprödigkeit aus, verharzen aber an der Luft leicht. Wegen ihrer Unlöslichkeit im Wasser zeigen sie auf die Zunge gebracht keinen Geschmack, löst man sie aber in Weingeist und verdünnt mit Wasser, so tritt ihr bitterer Geschmack intensiv hervor und man erkennt leicht die Identität desselben mit demjenigen des gehopften Bieres. Lermer hat übrigens die Hopfenbittersäure auch direct aus dem Biere in Krystallen abgeschieden. Die Menge derselben darin ist, wie leicht begreiflich, ausserordentlich gering. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl etc. ist die Hopfenbittersäure äusserst leicht löslich. Die ätherische und alkoholische Lösung zeigen auf Lackmuspapier eine deutlich saure Reaction, weshalb sie, wie ausserdem wegen ihrer Verbindung mit Kupferoxyd zu einem wohlkrystallisirten Salze, auch den Namen Hopfenbittersäure erhält. Die Zusammensetzung des Kupfersalzes fand Lermer zu $CuO, C_{32}H_{50}O_7$ (?), worin sich eine gewisse Verwandtschaft zu anderen Bitterstoffen, z. B. aus dem Wermuth und der Jalappinolsäure, andeutet, welche Substanzen dieselbe Anzahl Kohlenstoffäquivalente enthalten.

Hopfenöl. Dasselbe wurde schon von Gehlen aus dem Hopfen dargestellt. Es ist sehr leicht zu gewinnen, wenn man frischen Hopfen mit Wasser destillirt oder von Dampf durchströmen lässt. Auf dem Destillate scheidet es sich als fast farblose gelbliche Oelschicht ab. Man erhält aus gutem Hopfen zwischen 0·2 bis 0·8 p. C. desselben. Personne betrachtet das Hopfenöl, ähnlich wie das Valerianöl, als aus

[1]) Lermer, Dingl. pol. J. CLXIX, S. 54.

einem Kohlenwasserstoff, C_5H_8, und Valerol, $C_6H_{10}O$, zusammengesetzt. In grossen Mengen Wasser und Alkohol ist es löslich und soll nach Balling das Hopfenharz in der Bierwürze löslich machen und die Nachgährung verlangsamen. Versuche in Weihenstephan haben jedoch diese Annahme Balling's nicht bestätigt, indem directe Brau- und Gährversuche mit entöltem dasselbe Resultat ergaben als mit unentöltem Hopfen.

Die Hopfengerbsäure hat nach Wagner grosse Aehnlichkeit mit der Gerbsäure des Kaffees und des Gelbholzes (Café-Gerbsäure und Morin-Gerbsäure). Uebrigens ist die Hopfengerbsäure noch nicht isolirt dargestellt. Auch haben alle Methoden der Gerbsäurebestimmung, die zumeist ursprünglich für die Prüfung von Gerbmaterialien ersonnen und auf den Hopfen anzuwenden versucht wurden, kein brauchbares Resultat erzielt. Rautert giebt an, dass der Hopfen 1·8 bis 4 p.C. Gerbsäure enthalte, die beim Kochen mit der Würze klärend auf dieselbe wirke, indem sie sich mit den leimartigen und stickstoffhaltigen Körpern zu unlöslichen Verbindungen vereinigt und diese dadurch aus der Würze entfernt. Dass ein gerbstoffhaltiger Körper im Hopfen vorkommt, ist allerdings schon deswegen wahrscheinlich, weil die Gerbsäure im Pflanzenreiche überhaupt sehr allgemein verbreitet ist; ob aber im Hopfen eine namhafte Menge sich vorfindet, das scheint nach Allem noch nicht bewiesen. Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass die Eigenschaften, die man dem Hopfen, beim Sieden der Würze damit, seines Gerbsäuregehaltes wegen zuschreibt, einem ganz anderen Körper zukommen. Die Frage: wo die Gerbsäure ihren wesentlichen Sitz hat, ob im Lupulin oder den Deckblättchen des Hopfenzapfens, ist für den Brauer von besonderer Wichtigkeit, wenn die Gerbsäure die ihr beigelegte Bedeutung wirklich haben sollte, da von mehrfacher Seite, Ives, Payen, Chevalier, die ausschliessliche Verwendung von Lupulin in der Brauerei befürwortet wurde. Uebergiesst man eine ganze Hopfendolde mit Eisenchlorid, am besten in alkoholischer Lösung, so bemerkt man, dass sich die Hopfenblätter schmutzig schwarz färben. Die Lupulinkügelchen behalten dagegen ihre reingelbe Farbe bei, so dass dieselben auf dem dunklen Deckblatte sehr abstechen. Der eigentliche Sitz der Gerbsäure ist also in den Deckblättchen, und will man im Hopfen den Gerbsäuregehalt ausnutzen, so ist der ganzen Dolde vor dem Lupulin der Vorzug zu geben. Diese Ansicht wurde auch namentlich von Wimmer vertreten, welcher die Menge der Gerbsäure in beiden Materialien vergleichsweise zu bestimmen suchte und die der Doldenblättchen nahezu dreimal so gross als die des Lupulins fand.

Zieht man Hopfenstaub mit Aether vollständig aus, am vortheilhaftesten im sogenannten Extractionsapparate, wodurch also alle harzigen Bestandtheile entfernt werden, so nehmen die Lupulinkügelchen

oder Hüllen nicht, wie man leicht vermuthen könnte, eine weisse Farbe an, sondern bleiben, wenn auch lichter, doch gelb wie zuvor. Diese Hüllen müssen also ihrer Natur nach gelb sein, d. h. ihre Substanz selbst eine gelbe Farbe besitzen, oder einen der Hüllenmembran selber fremden Farbstoff oder gefärbten Körper enthalten. Wasser zieht aus ihnen noch eine ziemliche Menge Substanzen aus, die beim Abdampfen als braune stiptisch bitter schmeckende Extractmasse zurückbleiben, deren Lösung sich mit Eisenchlorid schwarzgrün färbt. Ammonflüssigkeit entzieht dem entharzten Lupulin noch etwa 7 bis 8 p. C. einer huminähnlichen Substanz, sich damit tief braun färbend, welche durch Säuren als brauner flockiger Niederschlag ausgefällt werden kann. Die Lösung dieses Körpers in Alkalien besitzt eine stark schäumende Eigenschaft. In dieser Beziehung gestaltet sich die Zusammensetzung des Hopfenmehls nach L. Aubry in folgender Weise:

Harzartige Körper, d. h.	
Aetherisches Extract	82·5
Durch Ammoniak ausziehbar . .	7·5
Lupulinhüllen	6·0
Asche, Sand etc.	4·0
	100·0

Die harzartigen Körper bilden also den im Lupulin weitaus vorwiegenden Bestandtheil, und man muss neben der Hopfenbittersäure, die wieder in dieser Gruppe das der Menge nach hervorragendste Glied darstellt, noch mehrere besondere Harze unterscheiden. Das eine derselben wird dem ätherischen Auszuge sehr leicht durch wässeriges Kali entzogen. Dieses ertheilt den ätherischen und alkoholischen Auszügen wesentlich die gelbe Farbe, man bezeichnet es daher auch als gelbes Hopfenharz. Eine andere charakterisirte harzartige Substanz giebt sich kund, wenn man den ätherischen Auszug mit einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat durchschüttelt. Der betreffende Körper entzieht alsdann der unteren Flüssigkeitsschicht Kupfer und die ätherische Schicht nimmt eine tiefgrüne Farbe an. Schwefelwasserstoff vermag dieser grünen Lösung das Kupfer nicht zu entziehen. Die reine krystallisirte Hopfenbittersäure zeigt diese Grünfärbung der ätherischen Lösung beim Behandeln mit einer Lösung von Kupfersulfat nicht. Der mit der genannten starken Verwandtschaft zum Kupfer begabte Körper scheint indess aus der reinen Hopfenbittersäure bei freiem Luftzutritt zu entstehen; wenigstens wird seine ätherische Lösung, wenn derselbe bereits vergilbt war, oder die Lösung bereits längere Zeit der Luft ausgesetzt war, mit Kupfersulfat behandelt, grün. Daher giebt auch alter Hopfen hierbei tiefergrüne Lösungen und eine geringere Ausbeute an der reinen Hopfenbittersäure.

Diese Thatsachen ergeben, dass von einer eigentlichen Analyse des

Hopfens oder Lupulins in Absicht auf die darin enthaltenen äusseren Bestandtheile nur erst sehr wenig die Rede sein kann.

Untersuchungen von Hopfen und Hopfenmehl sind ausgeführt worden von Daubrawa, Wimmer, Payen, Chevallier, Yves [1]).

Der Brauer bewahrt seinen Hopfen an einem trocknen Orte auf und überzeugt sich von Zeit zu Zeit, besonders im Frühjahre, ob derselbe nicht warm geworden ist. In neuerer Zeit hat Schaar mit bestem Erfolge Hopfen conservirt, indem er denselben in gepichten Fässern fest einpresste und in Eiskellern aufbewahrte. Anstatt der gepichten Fässer empfehlen sich auch Holzkisten mit Zinkblech ausgeschlagen. Brainard schlägt vor, den Hopfen dem Wechsel von Luft und Licht zu entziehen, die ihn umgebende Luft vollkommen trocken zu erhalten und ihre Temperatur auf ungefähr + 10° C. herabzubringen. Zu diesem Zwecke packt er den trocknen Hopfen in gut ausgetrocknete Säcke und speichert diese in einer Hopfenkammer auf, welche er auf der Nordseite eines Gebäudes und aus wasserdichtem Material so aufbaut, dass sie luftdicht verschliessbar ist. Dieselbe ist von einer äusseren aus schlechten Wärmeleitern bestehenden Wand und Bedachung eingeschlossen, der leere Raum aber zwischen beiden Wänden mit einem Eishause in Verbindung gebracht, so dass die Temperatur in der Hopfenkammer constant auf dem oben angegebenen Grade hält. Auch in Amerika hat man durch Aufbewahrung von geschwefeltem, gepresstem und gut verpacktem Hopfen in kalten trocknen Räumen glänzende Resultate erzielt, indem selbst mehrjähriger Hopfen sein Ansehen und sein Aroma so conservirte, dass er frischem Producte gleich war. Hopfenextracte, Essenzen und sonstige Präparate aus Hopfen sind zahlreich aufgetaucht, haben aber bis jetzt in der Brauerei keine dauernde Verwendung gefunden, theils weil sie überhaupt hinsichtlich des Geschmackes, des Aromas den frischen Hopfen nicht zu ersetzen vermögen, theils weil es dem Consumenten schwierig sein dürfte, die Aechtheit und die Güte dieser Präparate so sicher wie beim Hopfen selbst zu beurtheilen. Von allen diesen Präparaten dürfte noch das Hopfenextract von Dr. V. Griessmayer am meisten entsprechen, wie die damit in Weihenstephan angestellten Versuche gezeigt haben. Die Darstellung des Extractes ist Geheimniss, es stellt eine etwas dicke Flüssigkeit dar von röthlich-brauner Farbe, in der kochenden Würze sich leicht auflösend und von unbeschränkter Haltbarkeit.

Wie sehr der Hopfenbau in den letzten Decennien mit der Ausdehnung der Brauerei zugenommen hat, geht aus folgender Tabelle hervor, welche wir Hrn. C. Homan, Secretair des deutschen Hopfenbauvereins in Nürnberg, verdanken.

[1]) Yves, siehe Bierbrauerei von Ladislaus v. Wagner, Weimar 1870, S. 76 u. f.

	Mit Hopfen bebaut 1863 Hectar	1873 Hectar	Zunahme in d. 10 Jahren in Hectar	in Procenten
Baden	600	1 754	1 154	190
Bayern	17 656	17 713	57	0·3
Elsass-Lothringen .	vgl. Frankr.	7 500	7 500	—
Norddeutschland .	3 500	6 030	2 530	72
Württemberg . .	2 200	4 913	2 713	123
Deutschland . . .	23 956	37 910	13 954	58
Belgien	4 400	6 500	2 100	47
Frankreich . . .	2 100	4 000	1 900	90
Oesterreich . . .	7 000	7 711	711	10
Uebrige Länder des Continents . .	300	619	319	—
Continent . . .	37 756	56 740	18 984	49
Grossbritannien . .	23 000	25 606	2 606	11
Europa	60 756	82 346	21 590	35
Vereinigte Staaten .	8 000	16 228	8 228	102
Australien . . .	—	250	250	—
Auf der ganzen Erde	68 756	98 824	30 068	43

Wasser.

Im Allgemeinen ist ein Wasser, welches die Eigenschaften eines guten Trinkwassers besitzt, auch zur Bierbereitung geeignet.

Von der Ansicht, dass zum Brauen der sogenannten Localbiere ein ganz bestimmtes Wasser nöthig sei, ist man längst zurückgekommen. Sehr häufig begegnet man der Ansicht, dass ein sogenanntes hartes Wasser, d. i. solches, welches bedeutende Mengen Mineralstoffe, besonders doppeltkohlensauren Kalk und schwefelsauren Kalk, aufgelöst enthält, sich zum Brauen nicht recht eigne, was jedoch noch sehr der Bestätigung bedarf. So wird ja das Bicarbonat des Kalkes und das der Magnesia schon als Carbonat ausgeschieden beim Kochen des Maischwassers und der Maischen und wird von den Trebern im Läuterbottich zurückgehalten, und der Gyps scheint sogar auf den Sudprocess günstig einzuwirken, indem mit gypshaltigem Wasser bereitete Würzen sehr schön vom Läuterbottich ablaufen, sich gut brechen und auch in der Gährung keine Unregelmässigkeiten zeigen. Wenn Balling sagt, dass ein gypshaltiges Brauwasser einen unangenehmen Geschmack des Bieres und einen geringen Vergährungsgrad bedingt, so ist das wahrscheinlich auf andere Ursachen zurückzuführen,

denn die Wirkung eines gypshaltigen Wassers wird wesentlich modificirt durch die Gegenwart anderer Salze, z. B. von Kochsalz. Bekanntlich verwendet ja auch die Brauerei von Bass & Co. in Burton on Trent (England) zu ihrem berühmten Ale ein sehr gypshaltiges Wasser. Nach Cooper enthält dasselbe in 10 000 Gewichtstheilen 11·35 Gewthle. fixe mineralische Bestandtheile, wovon 7·91 Gewthle. schwefelsaurer Kalk sind.

Ueber Maischversuche nach dieser Richtung von E. Leyser s. bayr. Bierbr. IV. Jahrg. u. von G. Tauber, bayr. Bierbr. VIII. Jahrg. Auch die Wasser, welche zu den berühmten Pilsener Bieren gebraucht werden, sind ziemlich gypshaltig.

Nicht selten findet man in Brauereien, welche genöthigt sind, Wasser zu verwenden, das durch suspendirte organische und unorganische Bestandtheile getrübt ist, Filtrirvorrichtungen. Auch das Fällen harter Wasser mit Kalkmilch hat in einigen Brauereien mit Erfolg Eingang gefunden. Es wird zu diesem Zwecke zu dem betreffenden Wasser unter Thätigkeit eines Körting'schen Rührapparates [1]) so lange Kalkmilch zugesetzt, bis rothes Lackmuspapier eine schwache alkalische Reaction anzeigt. Die Ausscheidungen erfolgen sehr rasch und in 15 bis 20 Minuten haben sich die Niederschläge ziemlich vollständig abgesetzt. Das oberflächlich geklärte Wasser wird dann durch ein Sand- und Spodiumfilter abgelassen. Es eignet sich vorzüglich zum Kesselspeisen und wird es zum Brauen benutzt, so muss es vorher mit Schwefelsäure neutralisirt werden.

Malz.

Sobald den keimungsfähigen Gerstenkörnern (Getreidekörnern) die günstigen Bedingungen: Sauerstoff, eine gewisse Menge Wasser, und eine innerhalb bestimmter Grenzen gehaltene Temperatur (für Gerste ungefähr 35 bis 36° C.) geboten werden, tritt das Leben des Keimlings aus dem latenten Zustande heraus. Erst werden die im Keimlinge selbst aufgespeicherten organischen Nährstoffe löslich. Vom Samenlappen aus durch das Cylinder- oder Aufsaugeepithel hindurch werden

[1]) Der Körting'sche Rührer (Gebrüder Körting, Hannover, Cellerstrasse 35) besteht aus einem Dampfstrahl-Rührgebläse, dessen Wirkung auf der Erscheinung beruht, dass ein aus einer engen in eine weitere Düse strömender Dampfstrahl die umgebende Luft mit sich fortreisst und ihr eine solche Geschwindigkeit giebt, dass sie den Gegendruck einer Wassersäule bis zu 10 Fuss Höhe überwinden kann. Indem die Luft mit Heftigkeit aus den Löchern des an dem Boden des Bottichs befindlichen Rohres ausströmt, bringt sie die umgebende Flüssigkeit in heftig wallende Bewegung und rührt alle auf dem Boden lagernden Niederschläge oder Zusätze mit Gewalt auf.

Ueber die Zusammensetzung verschiedener Brau- und Nutzwasser siehe: Die Bierbrauerei von Dr. C. Lintner in Otto-Birnbaum's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe. Braunschweig 1875 (Fr. Vieweg u. Sohn).

dann zunächst die Proteïnstoffe des Mehlkörpers löslich gemacht, oder es entsteht, wie der Chemiker sich ausdrückt, Diastase, welche ihrerseits auflösend auf die Stärke einwirkt. Die gelösten Stoffe würden dem Keimling zur weiteren Entwickelung dienen, aber ehe dies geschieht, wird das Leben vernichtet, indem die eine Keimungsbedingung entzogen und zugleich beim Darren die Temperatur über die obere Grenze der Vegetationswärme erhöht wird; das so gewonnene Product heisst Malz (Darrmalz). Die gebildete Diastase behält zum grössten Theil ihre Wirkung, Stärke zu lösen, bei, ausser wenn sie nahe an 100° C. erhitzt wird.

Die Darstellung des Malzes zerfällt in drei Hauptoperationen:

1) in das Einquellen der Gerste,

2) in das Keimen der gequellten Gerste und

3) in das Trocknen oder Darren der gekeimten Gerste, welchem sich noch das Reinigen des Malzes von den Keimen und dem Staube anschliesst.

Der Anforderung: möglichst gleichmässige Gerste zum Malzen zu verwenden, wird in neuerer Zeit dadurch entsprochen, dass man die Gerste vor dem Einquellen durch besondere Putz- und Sortirmaschinen gehen lässt. Sehr verbreitet ist die Gerstensortirmaschine von J. S. Schwalbe & Sohn in Chemnitz (Maschinenfabrik Germania). Dieselbe besteht aus einem den Haupttheil der Maschine bildenden Siebcylinder mit hochgelegenem Siebconus. Die Zuführung der Gerste in den auf zwei Stützarmen horizontal liegenden Siebconus geschieht gleichförmig durch die seitliche Mündung eines gusseisernen mit einem Blechschieber versehenen Kasten.

Das Gewebe des Conus ist von solcher Weite, dass die Gerste bequem in den Kasten resp. Trichter passiren kann, welcher den Conus umgiebt, während die groben Unreinigkeiten, Steine, Besenreis u. dgl., zurückbleiben und vorn am weiten Ende entleert werden. Die Gerste gelangt dann weiter in den schrägliegenden Siebcylinder. Am oberen Ende der Welle befindet sich ein Reif mit angegossenem Zahnkranz, in den ein kleineres Getriebe eingreift. Dahinter schliesst sich ein an beiden Enden offener Blechcylinder an, welcher vermöge seiner Neigung die Gerste dem ebenfalls am Reif befestigten Siebconus zuführt. Dieser lässt die Gerste gleichfalls durch seine Maschen fallen, während gradatim kleinere Steine, Erbsen etc. vorn abfallen. Dann wird die Gerste durch eine Schnecke langsam den Cylinder entlang geführt, der in seinem Drahtgewebe drei bis vier verschiedene Maschenweiten aufweist, wodurch allmählig Staub und Spreu, kleine und zur Mälzerei ganz untaugliche Körner, geringe und gute Gerste von einander getrennt werden. Letztere tritt am Ende des Cylinders über ein Ablaufblech aus. Eine mitrotirende Bürste reinigt gleichzeitig die Siebe. Die einzelnen Producte der Sortirung sammeln sich in Abtheilungen unter dem Sieb-

cylinder. Die Lieferung dieser Sortirmaschine beträgt pro Stunde 12 Centner.

Aehnliche Maschinen liefern Münich in Chemnitz, Noback & Fritze in Prag, König in Speyer u. s. w. Auch die Sortirmaschine mit dem Boby'schen Siebe hat sich in der Praxis sehr gut bewährt.

Der Erzeugung des Malzes wird eine besondere Aufmerksamkeit zugewendet, da die Erfahrung gelehrt hat, dass sie die Grundlage zur Bereitung eines guten Bieres bildet. Sowohl in der Einrichtung der Malzungslocalitäten, als auch in der Bereitungsweise des Malzes wird jetzt mit eingehender Sachkenntniss vorgegangen. Das jetzige Malzhaus gleicht dem Treibhaus eines Gärtners, wo angemessene Wärme und Feuchtigkeit die Triebfedern des complicirten Vorgangs der Keimung bilden.

Das Einweichen bezweckt die Zuführung der nöthigen Feuchtigkeit, wobei man zugleich dem Getreide einige Stoffe zu entziehen sucht, welche den Geschmack des Malzes und dadurch auch den des Bieres beeinträchtigen würden.

Zum Einquellen dienen die sogenannten Quellstöcke oder Weichen, deren Construction hauptsächlich von dem dazu verwendeten Materiale abhängt, welches sein kann:

Holz (Eichen); natürlicher Stein, als: grosse Sandsteinplatten, Schiefer; Backsteine mit Cement ausgekleidet; Gusseisen oder Schmiedeeisen resp. Eisenblech. Während früher nur Quellbottiche aus Holz und natürlichen Steinen zu den Quellstöcken verwendet wurden, werden jetzt sehr häufig die drei letztgenannten Materialien dazu benutzt.

Die Weichen aus Holz werden als Bottiche construirt, die aus Haustein- und Backsteinmaterial erhalten eine viereckige Grundform, die aus Gusseisen sind cylindrisch mit Kreisgrundfläche zu construiren und die aus Eisenblech erhalten die viereckige Form gewöhnlicher Wasserreservoirs. Gegen Rost werden die letzteren durch einen guten Oelanstrich mit vorhergegangener Mennigegrundirung versehen. Unter den verschiedenen Materialien ist die Anwendung von Backsteinen in Cementmörtel die häufigste, indem dieselben billig und dauerhaft sind. Die hölzernen und eisernen haben nur den Vorzug, weniger Raum zu beanspruchen, allein erstere sind von geringerer Dauer und letztere bedeutend kostspieliger. In allen neuen Brauereien findet man die Weichen so gestellt, dass das Wasser ihnen leicht zugeleitet und von ihnen leicht weggeleitet werden kann und dass sich das einzuweichende Getreide bequem zuführen lässt.

Zur Ausleerung der geweichten Gerste ist entweder ein sogenanntes Mannloch in den Seitenwänden mit schliessbarem Schieber, oder es mündet ein Abzugrohr mit Schlauch im Boden der Weiche ein, welches durch ein Ventil oder einen Pfropfen in einer kupfernen oder messingenen Führung geschlossen wird. Die Weiche erhält ihren Platz ent-

weder in dem Raume selbst, wo das Getreide keimen soll, in dem Malzkeller auf einer Erhöhung, oder in einem über dem Malzkeller gelegenen Locale. Man ist sehr darauf bedacht, dass die Temperatur der äusseren Luft so wenig als möglich auf die des Weichlocales einwirken kann. Die beste Temperatur ist 10 bis 15^0 C. Ein Hectoliter trockne Gerste nimmt bis zur Quellreife 31 bis 33 Liter Wasser auf und füllt dann den Raum von 120 Liter. Nach den Versuchen der englischen Commission zur Feststellung der Steuer, welche in England von der eingeweichten Gerste erhoben wird, quellen geringe Gersten weniger auf als schwere und es wurde constatirt, dass die Gerste beim Weichen im Minimum 10·6, im Maximum im Durchschnitt 21·6 p. C. an Volumen zunahm.

Was die Behandlung der Gerste in der Weiche anbetrifft, so ist man jetzt fast ängstlich bestrebt, eher zu wenig als zu viel zu weichen, da ersteres auf der Tenne im Nothfalle durch Nachspritzen leicht verbessert werden kann, während ein zu langes Weichen die Gerste zu sehr auslaugt und die Mischung im Samenkorn derart zu verändern vermag, dass nicht nur ein directer Verlust an nutzbarer Substanz entsteht, sondern auch die Keimfähigkeit des Samens darunter leidet.

Der Punkt der Quellreife ist erreicht, wenn ein Drittel bis ein Halb vom Querschnitt des Korns noch trocken weiss erscheint. In chemischer Beziehung liegt eine gründliche Arbeit über den Weichprocess nur von Dr. J. C. Lermer [1]) vor. Während des Weichprocesses entwickelt sich aus den Körnern reichlich Gas, das grösstentheils aus Kohlensäure besteht. Das Destillat vom Weichwasser enthält eine sehr geringe Menge Alkohol. Beim Concentriren des Weichwassers durch Abdampfen scheiden sich viel krystallinische unorganische und flockige organische Substanzen aus in Form eines braunen Sedimentes, während die Flüssigkeit sich gleichfalls bräunt. Letztere reducirt die Fehling'sche Lösung sehr stark, welche Eigenschaft nach einigen Tagen verschwindet, indem nun saure Reaction eintritt. Das braune Sediment entwickelt auf Platinblech erhitzt viel Ammoniak und schmilzt nach dem Einäschern zu einer wasserhellen Perle. Das Weichwasser enthält ferner Bernsteinsäure.

Beim Weichen verlieren 100 Gewichtstheile Gerste (trocken) nach Lermer 1·04 p. C., nach Mulder 0·57 p. C. und finden sich darin 0·34 p. C. Aschenbestandtheile.

[1]) Lermer, Vergleichende Untersuchung der Gerste und des daraus bereiteten Malzes. München 1862; auch Wagn. Jahresber. 1863, 526; vergl. auch Stein's Arbeit über den nämlichen Gegenstand, Wagn. Jahresber. 1860, 389.

Die Weichwasserasche enthält nach Lermer:

Kali	52·11
Natron	2·46
Chlornatrium . . .	12·04
Magnesia	4·02
Kalk	2·00
Thonerde	0·04
Eisenoxyd . . , .	0·08
Kupferoxyd	Spur
Mangan	Spur
Phosphorsäure . . .	11·15
Kieselsäure	2·62
Schwefelsäure . . .	4·12
Kohlensäure . . .	9·21
	99·85

Ausser Kohlensäure sind Kali und Phosphorsäure vorherrschend, wodurch die Behauptung, dass zu stark geweichte Gerste Würzen liefern, welche die Hefe bei der Gährung nicht hinreichend ernähren, an Wahrscheinlichkeit gewinnt [1]).

Das Keimen oder Mälzen im engeren Sinne.

Die geweichte Gerste wird nun auf die Malztenne gebracht, hier je nach ihrem Weichgrade in höhere oder minder hohe Haufen zusammengelegt und nach bestimmten Zwischenräumen umgeschaufelt (gewiddert). Der Zweck des Widderns besteht darin, die Wärme und Feuchtigkeit durch die ganze Masse zu vertheilen, und so ein gleichmässiges Wachsthum zu erzielen.

Ueber die Frage, wann das Keimen zu unterbrechen ist, herrschen zwei Ansichten der Praktiker. Die Einen bemessen diesen Moment wie früher nach der Länge der Wurzelfasern, die in Sachen der Mälzerei sehr erfahrenen Engländer und Schotten dagegen haben stets mit Recht die Entwickelung des Blattkeimes im Auge gehabt und liessen ihn bis nahe zum Durchbruch vordringen.

Je höher man die Haufen hält, um so höher steigt die Temperatur und um so rascher schiesst der Wurzelkeim hervor. Diejenigen Brauer,

1) Otto-Birnbaum's landw. Gewerbe: Die Bierbrauerei.

welche diese Methode verfolgen, verwenden nur wenige Tage auf das Keimen und lassen die Temperatur bis auf 20 bis 25° C. gehen (das sogenannte Arbeiten auf warmen Schweiss).

Führt man die Haufen niedriger, so entwickelt sich mehr der Blattkeim als der Wurzelkeim, verzögert sich aber auch die Vollendung des Malzprocesses. In England braucht man bis zu 14 Tagen dazu, in Schottland noch mehr (Arbeiten im kalten Schweiss).

Für die Qualität des zu erzeugenden Bieres ist die langsamere Mälzerei von wesentlichem Einfluss und hat daher von den intelligenteren Brauern Nachahmung gefunden. Das Wiener Bier hat seine Vorzüge besonders auch der Herstellung eines Malses mit sehr entwickeltem Blattkeime zu verdanken; denn soviel steht fest: dass eine langsam gewachsene Gerste ein kräftigeres Malz, oder genauer gesagt, ein Malz mit grösserem Gehalt an löslichen Stoffen liefert, als ein schnell gewachsenes.

Nach John gaben an Wasser ab 100 Gewichtstheile:

Gerste	langsam gewachs. Malz	schnell gew. Malz
2·63	6·22	5·12 p.C.[1]).

Die langsame Mälzerei setzt natürlich auch das Vorhandensein von grösseren Tennenflächen voraus; bei gleicher Beethöhe am Ende des Malzens erfordert die 14tägige Malzung zweimal mehr Tennenfläche, als die 7tägige. Wir finden daher auch in den modernen Brauereien riesige Tennenflächen, welche gewöhnlich unterirdisch angelegt sind, was auch deshalb geschieht, um den Tennenraum von der äusseren Temperatur möglichst unabhängig zu machen. Diese Tennen sind in der Regel gewölbt und gestützt auf Pfeiler von den geringsten zulässigen Dimensionen. Am zweckmässigsten erweisen sich eiserne Pfeiler. Die Profilhöhe der Decke beträgt gewöhnlich 3·1 bis 3·8 Meter. Als Bodenbeleg finden hauptsächlich Steinplatten (Solenhofer), Cementpflaster (Beton) und hartgebrannte Ziegel Anwendung. Gewöhnliche Ziegel werden verworfen, weil sie die Feuchtigkeit des Malzes zu sehr aufsaugen. Die Asphaltpflasterung für Tennen hat sich in einigen Brauereien von Norddeutschland, Schweden, Norwegen, Dänemark bewährt, in Süddeutschland aber nicht; die Ursache mag in der Qualität des Asphalts, der Art der Bearbeitung und in den klimatischen Verhältnissen liegen.

Zur Ableitung des Spülwassers sind im Fussboden Canäle angelegt. Diese Canäle dürfen jedoch nie unter der Tenne fortgeführt werden, sondern sind stets in unmittelbarer Nähe der Umfassungsmauer anzubringen. Damit beim Abfliessen des Spülwassers nicht kalte Luft

[1]) John, s. Bayr. Bierbrauer, 4. Jahrgang, Beiträge zur Kenntniss des Malzprocesses.

von aussen einströmen kann, werden die Abflussöffnungen der Canäle durch Syphons hermetisch verschlossen.

Mit Recht hat man erkannt, dass der Malztennenraum eine gute Ventilation besitzen muss. Dieselbe wird am sichersten durch Dunstschläuche hergestellt, die man in den Umfassungsmauern der Tenne anbringt und welche am höchsten Punkt der Decke in den Malztennenraum einmünden. Ausmünden lässt man sie entweder über dem Dache oder an den Aussenwänden des oberen Stockwerks. Im ersten Falle versieht man die Ausmündeöffnungen mit Blechdecken und die Einmündungsöffnungen sind in den Tennen mit Blechthüren zu verschliessen. Ein Halbdunkel trägt wesentlich zur günstigen Keimung der Gerste bei, daher werden auch nicht zu viele Fenster angelegt und damit dieselben auch mitventiliren, bringt man sie möglichst hoch an. Sehr bewähren sich Fenster mit eisernen Rahmen, die am Mittelpunkte zu beiden Seiten mit Zapfen versehen sind und sich in den ebenfalls eisernen Fensterstöcken in Lagern bewegen, so dass man mittelst einer eisernen Stellschiene nach Bedürfniss die Fenster mehr oder minder öffnen kann.

Bei grösseren Brauereien sind unterirdische Malztennen nicht immer durchzuführen; hier findet man dann mehrere Etagen übereinander, die jedoch den Nachtheil haben, dass man nicht so lange in ihnen mälzen kann, wie in den unterirdischen Malztennen. Den Einfluss der äusseren Temperatur sucht man möglichst zu verringern durch starke Umfassungsmauern oder besser durch eine Doppelmauer mit dazwischenliegender Luftschicht.

In Hinsicht der Grösse der Tennenabtheilung rechnet man beiläufig 50 Kg Gerste auf den Quadratmeter Belegeraum.

Zum Verführen der geweichten Gerste sowie des Grünmalzes auf der Tenne und zu den Aufzügen benutzt man jetzt die sogenannten Kippwagen. Diese Kippwagen sind gewöhnlich ganz aus Eisen und der Korb ist mittelst gedrehter eiserner Zapfen in seinem Schwerpunkt so aufgehängt, dass ein Kippen um die eigene Achse, daher ein Entleeren des Inhalts sehr leicht und zwar momentan zu bewerkstelligen ist. Die eisernen Räder haben abgerundete Randreifen, um ein Verletzen der Gersten- und Malzkörner sowie ein Beschädigen des Malztennenbodens möglichst zu beseitigen.

Zeigt das Malz die richtige Auflösung, so wird der Keimprocess dadurch unterbrochen, dass man das frische, feuchte Malz, das sogenannte Grünmalz, entweder vorher auf die Schwelke, oder, wie in den grösseren Brauereien, sogleich auf die obere Darre bringt. Der Zweck der Schwelke (des Schwelchbodens) ist: durch Beseitigung der Feuchtigkeit im Grünmalz den Wachsprocess zu unterbrechen und schliesslich das Trocknen des Malzes auf der Darre rascher und ohne Gefahr der Verkleisterung und mit weniger Brennmaterial zu bewerkstelligen.

Da Grünmalz 45 und Schwelkmalz nur 14 p. C. Feuchtigkeit enthält, so erheischt allerdings das Darren von Grünmalz, gegenüber dem Darren von Schwelkmalz, einen bedeutend grösseren Brennmaterialaufwand, und es würde somit durch Anwendung der Schwelke, wo die Luft zum grössten Theil das Trocknen besorgt, bedeutend an Brennmaterial erspart werden.

Die Anlage der Schwelke erfordert dafür eine nicht unbedeutende bauliche Einrichtung, sowie mehr Arbeitskräfte, welche Kosten gegenseitig berechnet und abgewogen die Brennmaterialersparnisse beinahe ausgleichen. Wir sehen daher auch in grösseren Brauereien, wie bereits erwähnt, die Schwelkböden nicht mehr benutzt und das Grünmalz gleich auf die Darren bringen.

Die Operation des Malzdarrens besorgt bekanntlich zunächst die möglichst vollständige Entfernung des Wassers aus dem Malze, aber auch das Darren des Kornes oder die Erzeugung von Stoffen, welche das daraus dargestellte Getränk namentlich haltbarer, dann aber auch wohlschmeckender und gehaltvoller machen. Beide Operationen müssen von einander geschieden werden und die Austrocknung des Malzes vollendet sein, bevor das eigentliche Darren beginnt. Geschehen beide Vorgänge gleichzeitig, so entsteht überhaupt kein zum Bierbrauen geeignetes Malz mehr. Ist bei einem grösseren Feuchtigkeitsgehalt des Malzes die Wärme zu hoch, so bildet sich durch Verkleisterung und unter Zerstörung der Diastase sogenanntes Stein- oder Glasmalz. Unterhalb dieses Maximums liegen aber unendlich viele Abstufungen und Combinationen in der Weise, wie lange man eine schwächere, dann gesteigerte Temperatur auf das Malz einwirken lässt, von dem jedesmal der besondere Charakter des Bieres bedingt wird und denen also eine ebenso grosse Anzahl verschiedener Biersorten entspricht. Je blasser das Bier ausfallen soll, um so niedriger ist im Allgemeinen die Temperatur bei der Erzeugung des Darrmalzes. Die Röstproducte sind verschieden je nach den Muttersubstanzen im Malze, von denen sie abstammen; die Proteïnsubstanzen erzeugen andere als Stärkemehl, Zucker u. s. w. Feuchtes Malz bräunt sich schon bei ziemlich niederer Temperatur (60^0 C.), indem die Eiweisskörper auf den Zucker einwirken. Ist die Feuchtigkeit zuvor bei niedriger Temperatur oder unter vermindertem Druck aus dem Malze entfernt, so verträgt dasselbe eine viel beträchtlichere Temperatur, ohne sich zu bräunen. Die färbenden Producte sind aber in beiden Fällen verschieden, in letzterem eigentliche Röstproducte, in ersterem nähern sie sich den Substanzen, die beim Eindampfen eines jeden Pflanzensaftes, dessen Bräunung bedingend, entstehen. Dass im feuchten Malze die Eiweisskörper bei plötzlich gesteigerter Temperatur coagulirtund unlöslich gemacht werden müssen, ist natürlich, bei allmäliger Steigerung der Wärme wird dagegen die

Feuchtigkeit entfernt und die Eiweisskörper behalten ihre Löslichkeit ähnlich dem getrockneten Hühner- und Bluteiweiss des Handels.

Ueber den Grad, bis zu welchem die Diastase beim Darren zerstört wird, liegen leider noch keine ausführlichen Untersuchungen vor. Man weiss nur, dass die verzuckernde Eigenschaft des Malzes nach dem Darren merkbar geringer ist als vorher und dass sich Fehler im Darren nach dieser Richtung, die zumeist mit Steinmalzbildung vergesellschaftet sind, arg rächen.

Die Bildung von Dextrin auf der Darre in Folge der Einwirkung der Diastase auf das feuchte Stärkemehl im Malz ist nur eine sehr geringe, im Allgemeinen wird dieselbe um so geringer sein, je sorgfältiger der Darrprocess geleitet wird. Die Bräunung des Malzes und der daraus bereiteten Würze führt man auf zwei verschiedene Körpergruppen zurück. Ist sie nur Folge von gebräuntem Schleimzucker, so ist damit kein bitterer Geschmack verbunden, wie er in anderen Fällen den eigenen erst bei höherer Temperatur entstehenden Producten zukommt. Dadurch entstehen zwei verschieden geeigenschaftete Kategorien von Bieren, die nur eine gleiche Farbentiefe (Bräunung) gemeinsam besitzen.

Ob jener nicht bittere braune Körper Apoglucinsäure (Mulder) und ob dieselbe identisch mit Peligot's Melassensäure, ist noch unentschieden.

Wahrscheinlich ist es, dass die bittere braune Substanz im stark gedarrten Malze das von Reichenbach durch Rösten verschiedener organischer Substanzen erhaltene Assamar ist. Ausserdem führt man unter diesen braunen Substanzen des Malzes Caramel auf. Dasselbe entsteht aus dem Rohrzucker beim Erhitzen auf etwa 220° C., aus dem Schleimzucker bei 140° C., ist im Wasser löslich und geschmacklos.

Im sogenannten Farbmalz müssen sich Assamar und Caramel in besonderer Menge finden und ist in demselben die Diastase so gut wie völlig zerstört. Seine Anwendung ist aber insofern ökonomisch, als man zur Erzielung derselben Farbentiefe des Bieres eine ungleich grössere Menge Diastase unwirksam machen würde, wollte man das ganze Malz bis zum entsprechenden Grade gleichmässig erhitzen[1]).

Die Erfahrung, dass selbst das beste Grünmalz noch verdorben werden kann auf der Darre, hat schon längst denkende Brauer und Ingenieure vielfach beschäftigt und die letzteren endlich zur Construction von Darren geführt, welche allen billigen Anforderungen immer mehr entsprechen.

Es war ein grosser Fortschritt im Mälzungswesen, als man die

[1]) Hier einschlägige Untersuchungen sind von Stein und Mulder (Chemie des Bieres) erwähnt.

Verbrennungsproducte des Heizmaterials nicht mehr mit Luft gemischt durch das zu trocknende Malz streichen liess, sondern durch einen Strom reiner erwärmter Luft zu darren suchte und zwar zunächst auf durchlochten Blechplatten und einfachen Darren. Die Rauchmalzdarren mit ihrem Creosotmalz sind vom Schauplatze so ziemlich verschwunden. Man hat diese Art Darren in den letzten Jahren zwar in einem verbesserten System ausgeführt, in welchem man nur Coke als Brennmaterial benutzt; es hat sich aber herausgestellt, dass wenn der Coke nicht gut entharzt ist, dem Malze und dann den daraus erzeugten Bieren ein Beigeschmack anhaftet, der unangenehm ist.

Am verbreitetsten sind jetzt die sogenannten Luftdarren oder Rohrdarren, welche anfangs nur mit horizontalem, gegenwärtig aber auch mit verticalem Heizröhrensystem als sogenannte Cylinderdarren construirt werden.

Was die Heizapparate anbelangt, so sind besonders drei als vorherrschend zu bezeichnen, nämlich der von Grabbes verbesserte Cylinder- oder Trommelapparat; der stehende Heizapparat mit den dazu gehörigen Caloriferen, und endlich der liegende Heizapparat, der in Verbindung steht mit den in der sogenannten Sau unter der Darrfläche angebrachten liegenden Rauchröhren. Schliesslich besteht auch eine Combination der beiden letztgenannten Apparate.

Alle jetzigen Darren sind sogenannte Doppeldarren, d. h. es sind zwei Darrflächen übereinander angebracht. Auf der oberen wird das Grünmalz ausgebreitet, während die untere mit dem schon ziemlich trocknen Malze beschickt wird. Ist letzteres fertig gedarrt, so räumt man es ab, das Malz der oberen Etage wird auf die untere geworfen, oben wird wieder Grünmalz aufgegeben. Eine jede Doppeldarre besteht somit aus vier von einander geschiedenen Räumen, nämlich: aus dem Heizraume, der sogenannten „Sau", der ersten und endlich der zweiten Etage, welche in den sogenannten Dunstfang mündet. Im Heizraume, dem untersten Theile der Darre, ist die Heizung sammt dem dazu gehörigen Heizapparat und den Luftzuführungscanälen situirt, und in der Sau soll die warme Luft gleichmässig unter der unteren Darrfläche vertheilt resp. bei liegenden Röhren hier noch weiter erwärmt werden.

Die einfache Darre erforderte sowohl von Seite des Mälzers als Heizers grosse Aufmerksamkeit, denn nur schwer erkennt man den Moment, wo die Hitze entsprechend gesteigert werden soll. Auch ist man vom Schwelken abhängig, welches grosse und luftige Schwelkräume beansprucht. Die neue Doppelmalzdarre besonders mit stehendem Röhrensystem gestattet die Erzeugung eines sehr lichten Fabrikates mit viel geringerem Brennstoffverbrauch und in viel kürzerer Zeit. Während man früher 24 Stunden brauchte, kann man jetzt mit derselben Malzmenge in 9 bis 10 Stunden mit Vor- und Nachdarren fertig

werden. Mit der Einführung dieser thurmartigen Darren mit weiten, zweckmässig vertheilten Luftzügen (kalt und warm), cylindrischen Heizapparaten, Drahthorden und hohen weiten Dunstschläuchen, in die die Rauchröhren einmünden, hat man die Mälzerei sehr verbessert. (Berühmt sind die Darren nach dem System Völckner in Wien, Noback in Prag, Lipps in Dresden etc.)

Die Drahthorden ersetzen und verdrängen jetzt häufiger die Darrbleche, weil dem Malze durch dieselben mehr Darrfläche dargeboten wird und die warme Luft leichter durchströmt. Die Arten der Drahthorden aus Drahtgewebe sind sehr verschieden. Sehr bewähren sich die, welche die Firma Münich & Comp. in Chemnitz zuerst dargestellt hat. Dieselben bestehen aus einem von Runddraht ausgeführten Gewebe, welches nach seiner Vollendung durch ein kräftiges Walzwerk geführt und dadurch geglättet und geplättet wird. Dieses Material liefert eine feste, gleichmässige Unterlage mit vielen Unterbrechungen und von vorzüglicher Haltbarkeit.

In neuester Zeit werden Heissluftdarren auch mit drei Horden dargestellt, welche sich ebenfalls bewähren sollen.

Alle diese Darren haben noch den Uebelstand, dass das Umwenden des Malzes durch Menschenhand verrichtet werden muss und die Arbeiter einer beinahe lebensgefährlichen Hitze ausgesetzt werden, der sie sich auf Kosten der Bereitung eines guten Malzes, besonders zur Nachtzeit, sobald als möglich zu entziehen suchen. Dieser Umstand und der nicht unbedeutende Wärmeverlust beim Auf- und Abtragen des Malzes hat mechanische Vorrichtungen zum Wenden des letzteren und mechanische Malzdarren entstehen gemacht, von denen einige bereits Eingang in der Praxis gefunden haben.

Ziemlich verbreitet ist der v. Schlemmer'sche Malzwender, welcher sich auf jeder rechtwinklig gebauten Doppeldarre aufstellen lässt. An zwei gegenüberliegenden Seiten längs den Wänden werden Zahnstangen angebracht und quer darüber ein Haspel gezogen. Auf der Achse des Haspels sitzen kleine Zahnrädchen, welche in die Zahnstangen eingreifen. Die Flügel des Haspels reichen bis auf die Darrhorde und bestehen aus eisernen Wendern und Hauern, sowie eisernen Schaufeln mit Bürsten von geschlitzten Federn. Alle diese Instrumente sind, um den Angriff zu erleichtern, schraubenförmig auf der Welle versetzt.

Mechanische Darren haben construirt Tonnar, Tischbein, de Barry, Braun, Münnich & Weinig, Overbeck, Kaden & Wittig und Gêcmen, wovon jedoch bis jetzt nur die von den letzten drei dauernde Verwendung in der Praxis erhalten haben.

Die Overbeck'sche Darre besteht in einer gewöhnlichen Darre mit drei Etagen, wovon jede zusammengestellt ist aus drei je um zwei Walzen sich ziehenden endlosen Drahttüchern, auf deren oberen Fläche das zu darrende Malz langsam fortgeführt wird und zwar in auf- und

absteigender Richtung, wodurch ein Heben, Wenden und Fallen des Malzes ununterbrochen und in bestimmten Zeiträumen besorgt wird. Diese Darren werden von der Maschinenfabrik Germania in Chemnitz geliefert, erzeugen bei grosser Leistungsfähigkeit ein gutes Product und gewähren Ersparniss an Handarbeit und Brennstoff. Das Darrsystem Kaden & Wittig beruht auf dem Principe der Dampfheizung und hat daher den Vortheil, vollkommen feuersicher zu sein. Ein Ventilator treibt die Luft durch Röhren, welche einen mit Dampf gefüllten Kessel durchschneiden und presst dieselbe durch acht in Entfernungen von circa 0·5 m übereinanderliegende Darrhorden. Das Grünmalz wird durch eine Vorrichtung auf die oberste Horde gebracht und fällt von dieser nach und nach bis auf die unterste. Die Förderung von einer Horde zur anderen geschieht durch Schaufeln, die durch eine stehende Welle in der Mitte der Horden in Bewegung gesetzt werden.

Sowohl dieses System als das Overbeck'sche findet man im Betrieb mehrerer Dortmunder Brauereien.

Eine bedeutende Zukunft hat das Gêcmen'sche System. Derselbe construirte früher die sogenannte Jalousiendarre, welche er als Schüssel- oder Rinnendarre verbesserte. Solche Jalousiendarren arbeiten seit Jahren in mehreren der Fürstl. Schwarzenbergischen Brauereien in Böhmen zur Zufriedenheit [1]). Gêcmen benutzt nun das Princip dieser Darren auch als Keimapparat und ist ein solcher mechanischer Darr- und Keimapparat bereits mit Erfolg bei Jacob Zborîl & Co. in Simmering seit Jahr und Tag in Thätigkeit, auf dessen Beschreibung näher eingegangen werden soll.

In einem geschlossenen Raume von quadratischem oder rechteckigem Umrisse befinden sich, etagenartig über einander geordnet, neben einander liegende, bewegliche, rinnenförmige Trocken- und Keimfächer, welche durch einen Mechanismus derartig in Bewegung gesetzt resp. umgekippt werden können, dass das in den einzelnen Fächern einer Etage befindliche Trocken-, Darr- oder Keimgut in die nächst tieferliegende Etage übergestürzt wird. Da sämmtliche Etagenfächer zu einander parallel liegen und um je eine Welle gedreht werden, welche ihrer Längenachse parallel ist, so ist die Art der Manipulation leicht zu begreifen. Es ist wohl selbstverständlich, dass sich die Fächer einer und derselben Etage stets nach der der Umkipprichtung der oberen Etage entgegengesetzten Seite umwenden, um stets sämmtliche Fächer einer und derselben Etage gleichmässig gefüllt zu erhalten. Auf diese Weise wird das Trocken-, Darr- oder Keimgut, welches in die oberen Fächer eingefüllt wurde, durch successives Umkippen einer Fächeretage nach der anderen nach und nach in die Fächer der untersten Etage

[1]) Die Fortschritte im Brauwesen auf den Fürstlich Schwarzenberg'schen Gütern in Böhmen von Dr. J. Hanamann. Leitmeritz 1873.

umgeleert und tritt über die unter der untersten Etage angebrachte Absturzplatte als trocknes, gekeimtes oder gedarrtes Malz aus.

Je nach dem Zweck des Apparats ist unter den oben beschriebenen Etagen, deren Dimensionen und Zahl sich nach der Menge des in bestimmter Zeit zu behandelnden Gutes richten, ein Calorifer oder ein Apparat zur Erzeugung von kühler, feuchter Luft angebracht. Bei der Darre steigt die Luft zwischen den 5 cm von einander abstehenden Rinnen, die aus durchbrochenem, geschlitztem Blech hergestellt sind, auf, nimmt Wasserdämpfe mit und führt dieselben in den Dunstschlauch ab. Ebenso nimmt die zwischen den eben so weit abstehenden, aber nicht durchbrochenen Rinnen aufsteigende kühle Luft im Keimapparate die sich bildende Kohlensäure auf.

Das Füllen der obersten Etage geschieht mittelst eines Wagens, welcher so viele Fächer enthält, als die Etage Rinnen hat. Die Bewegung des Mechanismus erfordert keine Dampfkraft und kann von einem Knaben versehen werden.

Unmittelbar nach dem Darren ist die Trennung der Keime vorzunehmen, weil diese schnell Feuchtigkeit anziehen und dann nicht nur schwerer abzusondern sind, sondern auch die Feuchtigkeit bei längerem Liegen auf das Malz übertragen. Die aus einem solchen Malze, insbesondere wenn es blass ist, gebrauten Biere nehmen in der Gährung einen unangenehmen Geschmack an.

Man hat früher die Keime vom Darrmalz durch Treten mit Holzschuhen entfernt und das Malz durch eine gewöhnliche Getreideputzmühle gereinigt. Jetzt geschehen diese Operationen durch Maschinen, von denen jedoch eine ziemliche Anzahl den Anforderungen nicht entspricht. Das gedarrte Malz ist nämlich mürbe und leicht zerbrechlich, weshalb es durch die meisten Reinigungsmaschinen beschädigt oder in kleine Stückchen gebrochen wird, welche nachher von den Würzelchen nicht befreit werden können. Erfahrungsgemäss kann dadurch ein Verlust bis zu 15 p. C. verursacht werden.

Eine vorzügliche Reinigungsmaschine, welche sich durch Solidität und Einfachheit auszeichnet, ist vom Brauereiingenieur Ph. Lipps in Dresden construirt. Dieselbe besteht aus einem liegenden eisernen Cylinder von circa 0·6 bis 0·75 m Länge und 0·45 m Weite, in dessen Achse eine eiserne Welle liegt, welche sich 26 Mal in der Minute herumdreht. Radial auf der inneren Fläche des Cylinders und ebenso auf der Welle sind sehr flache linsenförmige, der Länge nach geriefte Eisenstäbe so befestigt, dass beim Herumdrehen der Welle die Malzkörner ähnlich wie zwischen lose gestellten Mühlsteinen oder wie zwischen den zwei Handflächen gerieben werden. Dadurch, dass die Welle an der Seite, wo das Malz zugeführt wird, sich in der Schlussplatte des Cylinders dreht, an der entgegengesetzten Seite aber so durch die Platte geht, dass zwischen beiden ein ringförmiger Zwischenraum von 6 bis

7 cm bleibt, ist es ermöglicht, dass der ganze Cylinder stets nur zur Hälfte gefüllt ist. Die Zuführung des Malzes geschieht durch ein raufenförmig aus Eisenstäben gebildetes Gitter, welches so enge gestellt ist, dass bequem die Malzkörner durchgedrückt, dickere Körper aber, wie Steine und dergleichen, zurückgehalten werden. In dem Gitter, welches nach unten eine spitzwinklige Rinne bildet, liegt eine Welle, auf der sich sichel- oder hakenförmige stumpfe Messer befinden, die hakenartig wirkend das Malz in bestimmter Menge durch das Gitter drücken und so dem Reinigungscylinder zuführen. Das von den Würzelchen getrennte Malz fällt mit den ersteren aus der erwähnten ringförmigen Oeffnung in einen Siebcylinder, welcher sich in der Minute ebenfalls 26 Mal herumdreht, und wird in demselben von den Würzelchen abgesiebt.

Statt dieser Maschine kann mit Vortheil ein 1·1 m langer und 0·5 m im Durchmesser haltender Drahtcylinder verwendet werden, welcher in einem Holzkasten unter einem Winkel von 12 bis 15° geneigt liegt und mit einer Welle versehen ist, an der Latten befestigt sind, die entweder nur mit Reibeisenblech beschlagen oder gleichzeitig noch mit Bürsten versehen sind. Die Schlagleisten laufen parallel der Achse und können der inneren Cylinderwand durch Stellschrauben bis auf 0·7 cm nahe gerückt werden. Die Achse wird so schnell gedreht, dass sie in der Minute 270 Umdrehungen macht. Der Boden des äusseren Kastens hat eine trichterförmige Neigung, damit die durch die Maschen des Siebcylinders fallenden Würzelchen entfernt werden können. Zugleich befreit ein Ventilator die Malzkörner von Staub und den letzten Würzelchen, wenn dieselben aus dem Siebcylinder fallen.

Auch zweckmässige Combinationen beider Maschinen findet man angewendet.

Zur längeren Aufbewahrung des Malzes dienen am geeignetsten grössere luftabschliessende Räume, die mit dem Malze gefüllt werden müssen, bevor dasselbe Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hat. Sehr passend sind dazu die sogenannten Silos[1]), welche in der neuesten Zeit immer mehr angewendet werden. Dieselben werden gewöhnlich in Thurmform angelegt und sind etwa eine Manneshöhe vom Boden in Trichterform zugespitzt. An dieser Stelle befindet sich ein Schieber, der zum Verschluss dient. Der Trichter ist von Eisenblech und an den Mauern mit entsprechenden Verankerungen befestigt. Mittelst des Trichters lässt sich das Malz leicht in Säcke einfüllen. Oben sind auf den Gewölben des Silos grosse Einwurfslöcher für das Malz, welche ebenfalls geschlossen vollkommene Sicherheit gegen jede Gefahr bieten. Mittelst der Silos ist man auch leicht im Stande, den Vorrath von Gerste oder Malz bestimmen zu können.

1) Das Wort Silo stammt aus dem Spanischen und heisst Getreidegrube, Getreidethurm.

Der Transport der Gerste vom Speicher zu den Weichen, wie auch des Malzes von der Darre zu der Reinigungsmaschine und von da in die Silos etc. geschieht durch Transporteure, welche man mit der Dampfmaschine bewegt. Diese Transporteure sind entweder Becherwerke für verticale, oder Schnecken für horizontale Bewegungen.

Untersuchung der Rohmaterialien.

Die Untersuchung der Gerste und anderer Getreidearten auf die für die Brauerei werthvollen Bestandtheile, dann des Wassers, des Hopfens u. s. w. ist erleichtert durch die verbesserten Untersuchungsmethoden für landwirthschaftliche und industrielle Zwecke. Wir verweisen auf die in dieser Richtung erschienene Literatur und erwähnen hier nur die dem Brauer wichtig gewordene Prüfung des Malzes auf dessen Extractausbeute.

Balling [1]) hat zur leichteren Bestimmung der Extractausbeute aus dem Malze angenommen, dass jedes Malz $33^1/_3$ p. C. Trebern liefere. Später wurden von den Zymotechnikern andere constante Zahlen für die Trebermenge angenommen [2]) oder sie suchten durch wiederholtes Auswaschen die Trebern frei von Extract zu erhalten [3]). Alle diese Methoden machten keinen Anspruch auf Genauigkeit, weil ja nicht nur die Trebermenge, sondern auch der Wassergehalt des Malzes sehr veränderlich ist. Reischauer stellte zwei Maischproben auf, von denen die eine von der wechselnden Menge der Trebern unabhängig ist, während der Wassergehalt in Rechnung gebracht wird, die andere dagegen auch von diesem unabhängig ist. Die erste dieser Proben [4]) wird die Methode der Proportionalität zwischen Extractgehalt und Wassermenge genannt, die andere heisst die Methode aus zwei Filtraten. Bei der ersten Probe wird der Wassergehalt mittelst der Trockenröhre (Trockenente) bestimmt. Ist g das Gewicht des Malzes, n das Gewicht des trocknen Malzes, so ist die in 10 g enthaltene Wassermenge:

$$\mathfrak{z} = \frac{10\,(g-n)}{g} = 10\left(1-\frac{n}{g}\right).$$

Nun werden 50 g (M) desselben Malzes bis zur Verzuckerung mit 200 cbcm Wasser bei 70 bis 75° C. gemaischt und nach der Abkühlung auf 17·5° C. und Verdünnung das Gewicht der Maische G bestimmt. Ein Theil wird abfiltrirt und der Extractprocentgehalt e ermittelt. Es

1) Balling, Die Bierbrauerei 1865, II, 395. 2) Bayer. Bierbrauer 1871, IV, 41. 3) Cecetka, Bayer. Bierbrauer 1871, 119 u. Zulkowsky, Dingl. pol. J. 1868, CLXXXVIII, 237. 4) Metz' Kritik der Maischproben, Bayer. Bierbrauer 1871, 36.

beträgt sodann die Ausbeute (p) nach Gewichtsprocenten des lufttrocknen Malzes [1]):

$$p = \frac{e}{100 - e}(2\,G + 10\,\zeta - 100)^{2)}$$

oder nach Procenten (p_1) der Trockensubstanz des Malzes:

$$p_1 = \frac{100\,e}{100 - e}\left(\frac{2\,G + 10\,\zeta - 100}{100 - 10\,\zeta}\right).$$

Bei der Methode aus zwei Filtraten [3]) wird das Malz wie oben gemaischt, aber nach dem Abkühlen auf 400 g gebracht. Sodann werden (W) cbcm abfiltrirt und das Volumgewicht (Se) des Filtrates nebst den nach Balling's Tabellen dazu gehörigen Extractprocenten (e) bestimmt. Nun wird dasselbe Volumen W Wasser zu den Trebern gegeben und nach tüchtigem Schütteln abermals filtrirt. Sobald wieder das Volumgewicht (Se_1) nebst dem dazu gehörigen Extracte (e_1) ermittelt ist, beträgt die Extractausbeute in Procenten des lufttrocknen Malzes

$$p = \frac{100\,W}{M} \cdot \frac{\left(\frac{e\,Se}{100}\right)^2}{\left(\frac{e\,Se}{100}\right) - \left(\frac{e_1\,Se_1}{100}\right)}.$$

Wird $\frac{e\,Se}{100} = \varphi e$ gesetzt, so ist $p = \frac{100\,W}{M}\left(\frac{\varphi e^2}{\varphi e - \varphi e_1}\right)$ [4]).

1) Vergleiche ausser der Originalarbeit auch die im Drucke befindliche „Attenuationslehre für Zymotechniker und höhere Lehranstalten" von Prof. Dr. G. Holzner, Freising 1875.

2) Die Entwicklung ergiebt sich wie folgt:

$10\,\zeta$ ist das Gewicht des Wassers in 100 g des lufttrocknen Malzes,

$100 - 10\,\zeta$ das Gewicht der trocknen Substanz im lufttrocknen Malz,

2 G das Gewicht der aus 100 g Malz entstandenen Maische,

mithin ist

$2\,G - (100 - 10\,\zeta)$ das Gewicht des in dieser Maische enthaltenen Wassers.

Nun ist ferner

e das Gewicht der löslichen Substanz in 100 Gewichtstheilen der durch Filtriren der Maische erhaltenen Flüssigkeit,

$100 - e$ das Gewicht der in derselben Flüssigkeit enthaltenen Wassers, endlich

p das Gewicht der aus 100 g Malz ausziehbaren löslichen Substanz (Extract).

Darnach besteht offenbar die Proportion

$$p : e = 2\,G - (100 - 10\,\zeta) : 100 - e$$

und es ist daher

$$p = \frac{e}{100 - e}(2\,G + 10\,\zeta - 100).$$

A. W. H.

3) Weiss, Bayer. Bierbrauer 1873, 161.

4) Die Formel resultirt aus folgenden Betrachtungen:

Es sei

M das Gewicht des lufttrocknen Malzes, welches zu dem Maischversuche verwendet wird,

Der Werth, den diese Bestimmungen für den Bierbrauer haben, ist leicht einzusehen, denn kennt er die Extractausbeute vom Malze, so kann er das Quantum Malz, welches nöthig ist, um eine Würze mit bestimmtem Extractgehalte zu gewinnen, leicht berechnen. Beim Einkaufe von fertigem Malze bestimmt natürlich die Extractausbeute den Werth desselben.

Die Gewinnung der Würze.

Die zweite Hauptabtheilung des Brauprocesses umschliesst die Gewinnung der Würze, d. h. die Gewinnung eines an Zucker und Gummi möglichst reichen Auszuges aus dem Malze. Zur Erleichterung der Uebersicht kann man in dieser Abtheilung die folgenden Operationen unterscheiden:

1) das Schroten des Malzes,

Das eigentliche Brauen { 2) das Einteigen und Einmaischen, 3) das Kochen und Hopfen der Würze.

Das Schroten. Die Zerkleinerung, das Schroten, geschieht am besten auf die Weise, dass der mehlige Kern des Malzes vollständig zerdrückt, die Hülse aber nur gespalten oder zerrissen wird. So berei-

W_1, in Cubikcentimetern ausgedrückt, das gesammte in der Maische enthaltene unbekannte Flüssigkeitsvolum,

W, wie im Texte, das Volum des ersten Filtrats,

so ist, unter Beibehaltung der im Texte gebrauchten Bezeichnungen φe und φe_1, das Gesammtgewicht der in der Maische enthaltenen löslichen Substanzen einerseits durch $W_1\, \varphi e$ und andererseits durch $\frac{p\,M}{100}$ ausgedrückt. Es ist

mithin $$\frac{p\,M}{100} = W_1\, \varphi e$$

und daher $$p = \frac{100\; W_1\, \varphi e}{M}.$$

Das Gewicht der löslichen Substanzen in dem Theil der Maische, welcher nach Entfernung der W cbcm Filtrat übrig geblieben ist, beträgt einerseits

$$W_1\, \varphi e - W \varphi e,$$

andererseits ist es — da in der übrig gebliebenen Maische nach Hinzufügung von W cbcm Wasser wiederum genau W_1 cbcm Gesammtflüssigkeit vorhanden sind — durch

$$W_1\, \varphi e_1$$

gegeben, so dass die Gleichung

$$W_1\, \varphi e - W\, \varphi e = W_1\, \varphi e_1$$

resultirt.

Hieraus bestimmt sich W_1 wie folgt:

$$W_1 = \frac{W\, \varphi e}{\varphi e - \varphi e_1}.$$

Setzt man diesen Werth von W_1 in die oben für p aufgestellte Gleichung ein, so erhält man das Endergebniss:

$$p = \frac{100\; W}{M}\left(\frac{\varphi e^2}{\varphi e - \varphi e_1}\right).$$

A. W. H.

tetes Schrot stellt dann ein Gemenge von dem feineren oder gröberen Mehle des Mehlkernes und den nur zerrissenen Hülsen (Spelzen) dar. Es ist locker, wollig, lässt sich gut beim Maischen verarbeiten, indem es dabei eine durch die sparrigen Hülsen aufgelockerte Masse giebt, von welcher die Würze leicht und klar abläuft.

Das Vorhandensein der Spelze macht die Gerste zum Bierbrauen so ganz besonders geeignet. Der Weizen, der bekanntlich ein nackter Samen ist, und nur eine dünne, häutige Hülle, ohne Spelze hat, giebt ein Malz, das sich schwieriger maischen lässt und kaum eine vollkommen klare Würze liefert. Weizenmalz muss deshalb mit Gerstenmalz verarbeitet werden. Wendet man neben Gerstenmalzschrot bei dem Maischen stärkemehlhaltige Substanzen, welche nur geringe Mengen Trebern hinterlassen, an, so ist oft sogar ein Zusatz von auflockernder Substanz, z. B. von Haferschrot, Spreu oder geschnittenem Stroh, erforderlich. Letztere müssen aber zuvor abgebrüht werden.

Am vorzüglichsten eignen sich zum Schroten gusseiserne glatte Walzen, welche durch Schrauben oder einen federnden Hebel entsprechend gestellt werden können. Weniger gut als die glatten Walzen, aber noch vielfach angewendet, sind die gerieften Walzen. Sie stehen ersteren, obgleich sie eine geringere Kraft zum Betriebe brauchen, deshalb nach, weil sie das Malz und besonders die Hülse zu sehr zerkleinern. In Bayern, wo bekanntlich die Malzsteuer nach dem Volumen erhoben wird, hat man Malzschrotmühlen mit Messapparaten, welche dem Staate die Controlirung des Malzdurchganges gestatten.

Der Messapparat besteht aus einer Messuhr und diese aus einem einfachen Zählwerk mit Räderübersetzung. Derartige Apparate haben construirt: Riedinger in Augsburg, Engelhardt in Fürth, Klett in Nürnberg, Beilhack in Rosenheim und Kleyer und Beck in Darmstadt. Analog diesen Schrotmühlen mit Messapparaten hat die Maschinenfabrik Riedinger einen ähnlichen Apparat construirt, welcher das Gewicht der Rohfrucht oder des Malzes auf gleiche Weise durch ein Zählwerk angiebt.

Ein weiterer Gewichtsapparat, der selbstthätig und zählend ohne Maschinenbetrieb arbeitet, ist Bascter's Patent-Gewichtsapparat. Er ist sehr leicht überall zum Wiegen der Gerste und des Malzes mit grösster Sicherheit aufzustellen, nimmt ungemein wenig Raum ein und kann in jeder Grösse gefertigt werden. Dieser Apparat besteht in seinen Haupttheilen aus einer rotirenden, in vier Fächer getheilten offenen Trommel, verbunden mit einem Balancehebel, an dem sich das Regulirungsgewicht befindet. Oberhalb der Trommel ist eine aus zwei Hälften bestehende Zuführungsschale und über dieser der Einlauftrichter. Wird nun die Frucht aufgegeben, so füllt sich durch das Auseinandergehen der Zuführungsschale ein Fach der Trommel bis zum normirten Gewichte, in welchem Momente sich durch Auslösung eines Hebels die

aus zwei Hälften bestehende Zuführungsschale selbst schliesst und die Trommel eine Viertelsumdrehung macht und hierdurch ausleert, ein zweites Fach der Trommel unter die Zuführungsschale dreht und so fortarbeitet und zählt. Das Zählwerk ist in ähnlicher Weise wie bei den sonstigen Apparaten angebracht.

Diese Apparate dürften sich überhaupt für alle grösseren Brauereien zum Messen und Wiegen der Gerste und des Malzes empfehlen, denn rechnet man den Arbeitslohn, welcher durch das Aufmessen der Gerste entsteht, so wird sich ein solcher Apparat in kurzer Zeit bezahlen, und dann gewähren dieselben eine Sicherheit in der Controle der Gersten- und Malzmengen, die gewiss nicht zu unterschätzen ist.

Das Maischen. Bei allen Braumethoden handelt es sich zunächst um die möglichst langsame Erhitzung der Maische bis zu der Temperatur, in welcher der Stärkemehlumbildner am kräftigsten auf das Stärkemehl des Malzes zuckerbildend wirken kann, d. i. bei einer Temperatur von 70 bis 75° C. Jenachdem diese Temperatur in der Maische bloss durch Dampf (Dampfbrauerei), oder durch heisses Wasser (Infusionsmethode) oder durch siedende Dünnmaische (Lautermaischverfahren), oder durch dicke Maische (Dickmaischmethode) erreicht wird, unterscheiden wir drei Braumethoden: die englische, bayerische (böhmische) und belgische. Alle anderen Braumethoden sind nur Combinationen dieser drei Verfahrungsarten, die sich ins Unendliche vervielfältigen lassen.

Auf dem europäischen Continente ist die Dickmaischbrauerei die verbreitetste und bildet auch die Grundlage des bayerischen, Wiener und böhmischen Verfahrens.

Sobald das Malzschrot in kaltem Wasser vertheilt ist, wird sofort zum Erhitzen der Maische auf 35° C. durch Einlassen siedenden Wassers in den Maischbottich geschritten (Wassermaisch). Von dem innig durchgearbeiteten Gemische wird etwa ein Drittel in die Pfanne zurückgebracht, wobei viel Schrot mitgeschöpft wird, und dieser dicke Maisch langsam zum Sieden erhitzt. Dabei findet eine Einwirkung der Diastase auf das Amylodextrin statt, durch welche es in Dextrin und Zucker verwandelt wird; dann aber steigt bald die Temperatur über 75° C. und die Diastase verliert ihre Wirkung, das Eiweiss der Maische gerinnt und scheidet sich als Gerinnsel ab. Das noch vorhandene Stärkemehl wird durch das Kochen vollkommener aufgeschlossen, die freie Säure der Würze (Milchsäure?) wirkt in der Hitze lösend auf die Kleber-Proteïnstoffe, dabei färbt sich die Würze dunkler und nimmt etwas an Cocentration zu.

Hat die Maische eine viertel bis halbe Stunde gesotten, so wird sie mit dem Rückstande im Maischbottich gut vermaischt, bis eine Temperatur von 50° C. resultirt (erster Dickmaisch). Es wird nun

nach einigem Maischen eine Quantität der Maische wie oben in die Pfanne zurückgebracht, nach dem Kochen wieder in den Bottich zurückgegeben, wodurch eine Temperatur von 65° C. erreicht werden soll (zweiter Dickmaisch). Endlich bringt man von dem dünnflüssigen Antheil der Maische so viel in die Pfanne, dass durch das Kochen und Zurückschaffen desselben in den Bottich die Temperatur auf 75° C. steigt (Lautermaisch). Durch inniges Durcharbeiten sucht man noch eine möglichst gleichförmige Temperatur in der ganzen Masse zu erzielen (Abmaischen) und überlässt sie dann eine halbe bis eine Stunde der Ruhe. Durch die noch vorhandene Diastase werden noch die letzten Antheile des Amylodextrins nahezu in gleiche Theile Gummi und Zucker verwandelt. Ist alle Stärke verschwunden, so hört zwar die Zuckerbildung aus dem Dextrin nicht auf, aber sie geht nur äusserst langsam vor sich.

Die nach der Ruhe klargezogene Würze trübt sich beim Erkalten durch Ausscheidung eiweissartiger Stoffe, reagirt deutlich sauer, schmeckt angenehm süss, klebrig und zeigt keine oder doch nur unbedeutende Stärkereaction auf Jodlösung (Jodtinctur). Sie enthält Stärkezucker, Dextrin, Eiweissstoffe, Fett, freie Säuren und Salze, namentlich Kalium und Magnesiumphosphat.

In Böhmen, dem Lande der lichten Biere, werden sehr häufig nur zwei Dickmaische gemacht, das Schrot wird gleich in Wasser von 38° C. eingemaischt und dann durch Einlassen siedenden Wassers in den Maischbottich auf 50° C. geschritten. Erster Dickmaisch auf 64° C., zweiter Dickmaisch und Abmaischen 75° C.

Dem Dickmaischverfahren wird gewöhnlich der Vorwurf gemacht, dass ein grosser Theil der Diastase durch das Kochen der Dickmaische unwirksam gemacht wird, und dass Maischantheile immer wieder gekocht werden, welche schon einmal der Siedhitze ausgesetzt waren, endlich, dass durch dieses Verfahren eine Verschwendung an Zeit und Brennmaterial bedingt wird, ohne besondere Vortheile zu gewähren. Es lässt sich jedoch leicht berechnen und ist durch Versuche bewiesen, dass die Menge der zurückgebliebenen ungekochten Diastase mehr als hinreichend ist, nicht nur die Stärke des Gerstendarrmalzes, sondern auch die Hälfte des Malzgewichtes reiner Stärke in Dextrin und Zucker vollständig überzuführen.

Die Veränderungen der Bestandtheile der Maische während des Dickmaischkochens sind leider noch wenig erforscht, nur so viel steht fest, dass eine möglichst langsame Steigerung der Temperatur der Maische auf die Bildung des Zuckers vortheilhaft einwirkt und dass durch das längere Kochen der Dickmaischen der klebrige und vollmundige Charakter der Biere befördert und der Würze die Eigenschaft ertheilt wird, in der Hauptgährung nicht stark zu vergähren, gleichgiltig, ob man mehr oder weniger Stellhefe in Anwendung bringt.

Vergleicht man mit dem Dickmaischverfahren die Infusionsmethode, so wird bei der letzteren sogar noch länger gekocht, denn die nach der englischen Methode dargestellten Würzen werden zur Erzielung einer vollständigen Ausscheidung des Eiweisses und Veränderungen der übrigen Proteïnkörper sechs und noch mehr Stunden gesotten. Rechnen wir beim Dickmaischverfahren für den ersten, zweiten Dickmaisch und Lautermaisch je eine halbe Stunde und für das Kochen der gezogenen Würze 2 bis $2^1/_2$ Stunden, so ergiebt sich im Ganzen eine Kochdauer von $3^1/_2$ bis 4 Stunden, somit ein nicht höherer Brennstoffaufwand als für das englische Verfahren. Ein nicht zu unterschätzender Vortheil besteht nämlich in den im Allgemeinen besser verzuckerten Nachwürzen (Nachgüssen), als sie das englische Verfahren liefert, weshalb in England ein Vorderbier und ein Dünnbier bereitet werden muss, von denen das erstere durch Stärke und Haltbarkeit sich auszeichnet, das letztere eine nur geringe Concentration (etwa 10 p. C. B.) [1] und kürzere Haltbarkeit besitzt, selbst wenn dieselben auf dem Wege der Untergährung bei sehr niedriger Temperatur wie die zehnprocentigen böhmischen Biere bereitet werden.

In Bezug auf die Vertheilung des Maischwassers hält die moderne Brauerei das Verhältniss für das beste, wenn die Mischung zwischen Wasser und Malz so genommen wird, dass durch einen möglichst grossen Nachguss die Trebern vollständig ausgezogen werden können. Sehr häufig findet man, dass zum Einmaischen und zum Anbrühen, d. h. zur Vorderwürze, drei Viertel des ganzen Gusses an Wasser genommen wird. An einzelnen Orten ist das Verhältniss der Vorder- zur Nachwürze (Nachguss) sogar wie ein Drittel zu zwei Drittel. Die gezogene Würze wird in die Pfanne gebracht und hier 2 bis $2^1/_2$ Stunden gekocht.

Die Art und Weise des Hopfenzusatzes ist sehr verschieden. In den meisten Fällen wirft man ihn sogleich zur Würze in die Pfanne und lässt ihn die ganze Zeit mitkochen, oder er wird der kochenden Würze erst zugesetzt, wenn sich dieselbe hinreichend gebrochen hat, auch giebt man ihn in Intervallen und zwar wie in Wien auf zwei Portionen, die eine Hälfte nachdem die Vorderwürze sich in der Pfanne befindet, die andere, wenn die Gesammtwürze $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde gekocht hat; in Böhmen, wo man stark gehopfte aromatische Biere liebt, wird er sogar in drei Theilen zugegeben und zwar der letzte Theil oft nur angebrüht; auf einen Centner Malz rechnet man $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Pfund Hopfen.

Um die Extraction des Malzes, die Concentration der Würze und ihre weiteren Veränderungen zu beobachten, benutzt man jetzt in allen

[1]) B. = Balling.

rationell geleiteten Brauereien nicht nur das Thermometer und Saccharometer, sondern auch die alkalische Kupferlösung, Jodlösung u. s. w.[1]).

Am meisten verbreitet ist das Saccharometer von Balling. Die Würzen der untergährigen Biere variiren zwischen 10 bis 16 Procent Balling und heissen: Abzug- oder Schenkbier 10 bis 12 p. C., Lagerbier 12 bis 13 p. C., Märzenbier 14 bis 15 p. C. und Bockbier 16 p. C.

Hier muss auch der Surrogatenbrauerei erwähnt werden, welche darin besteht, dass das Malz theilweise durch Reis, Mais, Stärke (Kartoffel-) und Zucker ersetzt wird. Bei Verwendung von Reismehl wird auf je 5 bis 7 Centner Malz ein Centner Reismehl genommen. Bedient man sich der gewöhnlichen Dickmaischmethode, so wird man am besten das zu verwendende Reismehl in zwei Hälften theilen, wovon die erste Hälfte, wenn der erste Dickmaisch auf 62° C. erwärmt ist, in denselben langsam eingerührt wird, während der Rest dem zweiten Dickmaisch bei der gleichen Temperatur zuzusetzen ist. Durch die Regulirung des Feuers wird diese Temperatur so lange erhalten, bis die Verzuckerung erfolgt ist, wozu gewöhnlich 30 Minuten erforderlich sind.

Nach dem Infusionsverfahren wird das Malzschrot mit 60 bis 65° C. warmem Wasser eingeteigt, hierauf das Reismehl unter tüchtigem Maischen zugesetzt und durch Hinzufügung des noch fehlenden Antheils Wasser im kochenden Zustande die Maische auf 70 bis 75° C. gebracht. Nach ein bis zwei Stunden wird Würze abgeleitet und Nachguss gemacht etc.

Diese Art Biere stehen in Betreff ihrer Haltbarkeit den reinen Malzbieren nicht nach, nur verlangen sie einen grösseren Hopfenzusatz, uugefähr 25 p. C. mehr als ein Centner Malz.

Mais wird hauptsächlich in Amerika, aber auch in Ungarn verwendet und hat sich um dessen Benutzung der verstorbene Brauereiverwalter Häcker in Ungarisch-Altenburg grosse Verdienste erworben. Gewöhnlich werden von der ganzen Schüttung zu einem Sud Bier zwei Drittel Gerstemalz und ein Drittel Mais genommen. Der feingemahlene Mais wird in einem besonderen Bottich eingemaischt und dann unter fortwährendem Aufmaischen die Temperatur auf 75 bis 87° C. durch Einleiten von Dampf erhöht. Ist diese Operation vorüber, so wird im eigentlichen Maischbottich das Malz eingeweicht, durch heisses Wasser auf 35° C. gebracht und die erste Dickmaische mit der vorbereiteten Maismaische in die Pfanne gegeben. Hierauf wird das gewöhnliche Dickmaischverfahren befolgt. Nach Häcker rentirt es sich, Mais zu verwenden, wenn derselbe nicht, oder nur um ein bis zwei Zehntel theuerer zu beziehen ist, als ein gleiches Maass braumässiger Gerste.

Auch Kartoffelstärkemehl und Kartoffeln werden zur Fabrikation des Bieres verwendet und braut besonders Siemens in Hohenheim ein

[1]) Siehe unten.

haltbares Kartoffelbier. Derselbe lässt die Kartoffel zerreiben, den Brei durch Auswaschen vollständig vom Fruchtwasser befreien und hierauf dem Malze zusetzen.

Das reine Kartoffelstärkemehl kann in frischem oder getrocknetem Zustande wie das Reismehl den betreffenden Maischen zugegeben werden. Das Mengenverhältniss von Stärkemehl und Malz ist verschieden, nach Balling wendet man zweckmässig auf 1 Thl. lufttrockner Stärke 1 bis $1^1/_2$ Thle. Darrmalz an und setzt ausserdem noch $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ von dem Gewichte desselben Weizen-, Hafer- oder Gerstenschrot zu, wodurch sich die Würze besser abläutert und später auch besser und regelmässiger vergährt. Die Zuckerbildung dauert ein bis zwei Stunden. 100 Pfund gelbes Gerstendarrmalz geben nach Balling 440 Pfund 12procentige Würze, hingegen 100 Pfund lufttrocknes Stärkemehl 660 Pfund gleichconcentrirter Würze. Die Verwendung von roher Gerste als theilweisen Ersatz des Malzes hat bis jetzt keine Verbreitung gefunden. Die daraus resultirenden Biere lassen hinsichtlich der Feinheit des Geschmacks manches zu wünschen übrig.

Zucker, sowohl Stärke- als Colonialzucker, sowie die betreffenden Syrupe, werden besonders in Amerika, England, Frankreich, theilweise in Norddeutschland als Surrogate für Malz verwendet. Nach Balling entsprechen 100 Pfund Zucker 178 Pfund Stärkemehl, nach Versuchen in Weihenstephan ersetzen 100 Gewichtstheile käuflichen Stärkezuckers [1]) nur 165·3 Gewichtstheile Darrmalz. Die Zuckerbiere klären sich rascher und sicherer als reine Malzbiere, bekommen aber einen mehr weinartigen Charakter. Ihr Phosphorsäuregehalt ist bedeutend geringer als der reiner Malzbiere, ebenso sind sie ärmer an Eiweissstoffen, daher auch in ihren Würzen wie bei den Stärke- und Reisbieren in Folge mangelhafter Ernährung die Hefe sehr leicht entartet.

Auf imposante Weise hat der Fortschritt am und im Sudhause seine Umgestaltungen getroffen. Dasselbe ist jetzt meist ein hoher, kirchenähnlicher, gewölbter, lichter Raum mit Dunstfängen, um den sich bildenden Wasserdampf so rasch als möglich abzuleiten, versehen. Es enthält bei Maschinen- und continuirlichem Betrieb wenigstens eine Dickmaischpfanne, eine Würzepfanne (Hopfenkessel), einen Maisch- und einen Seihbottich und häufig einen Hopfenseiher. Die Dickmaischpfanne wird gewöhnlich aus Eisenblech, selten noch aus Kupfer angefertigt, mit nach innen etwas eingedrücktem Boden; ausserdem wird dieselbe meist gedeckt, d. h. mit einer Kuppel versehen, aus deren höchstem Theil ein Dunstschlauch entspringt, welcher die entweichenden Wasserdämpfe aufzunehmen und wegzuführen hat. Zur Beobachtung des Kochens der Maische kann ein Theil der Kuppel empor-

[1]) Der käufliche Stärkezucker enthält oft nicht mehr als über 60 p. C. Zucker.

geschlagen werden. Um das Anbrennen der Maische zu verhindern, befindet sich in der Pfanne ein einfaches Rührwerk, am besten ein sogenannter Kettenrührer. Die Würzepfannen sind ganz wie die Maischpfannen, ebenfalls gedeckt ohne Rührwerk. Selten sind sie rund.

Während früher die Maischbottiche nur von Holz ausgeführt wurden, hat man jetzt nicht selten solche von Eisenblech. Die Form ist cylindrisch und im Inneren ist die sogenannte Maischmaschine angebracht, welche jene Arbeit, die sonst mit Maischscheitern ausgeführt wurde, verrichtet. Diese Maschinen haben in den letzten Jahren mehrfache Umänderungen erfahren, die sich alle auf geringeres Gewicht und billigere Herstellung, auf Erleichterung der Bewegung und einer vollständigeren Reinigung und Vereinfachung überhaupt, beziehen.

Neu sind die sogenannten Vormaischapparate, welche über den Maischbottichen angebracht sind und den Zweck haben, das von oben herabfallende Malzschrot unter Zufluss von Wasser, mit diesem innig gemischt, dem Maischbottich zuzuführen, wodurch eine wesentliche Erleichterung des Maischprocesses erzielt und das Verstauben des Malzes vermieden wird. Manche derartige Vormaischapparate arbeiten in dieser Hinsicht so gut, dass in vielen Brauereien, wo das Infusionsverfahren geübt wird, sich keine weitere Maischmaschine im Maischbottich befindet; so besteht z. B. der Vormaischapparat nach Noback aus einem kupfernen Wassercylinder, in dessen Innerem ein flaches Durchgangsrohr, im Zickzack gebogen, eingelöthet ist. Durch dieses letztere fällt das zum Maischen bestimmte Malzschrot, während gleichzeitig durch feine Oeffnungen kaltes, laues oder warmes Wasser zum Malzschrot spritzt.

Der Vormaischapparat von Neubecker in Offenbach a. M. zeichnet sich dadurch aus, dass er durch Losschraubung einer einfachen Kuppelung mit Leichtigkeit geöffnet und gereinigt werden kann.

Erreicht nach dem Abkochen des letzten Maischantheils die Temperatur der Hauptmaische 75° C., so wird nach gehörigem Durchmaischen die ganze Maische in den Läuter- oder Seihbottich übergeführt und hier der Ruhe überlassen. Dass auch dieser Bottich von Eisenblech hergestellt und seiner Bestimmung gemäss mit einem Seihboden versehen ist, versteht sich von selbst. Die Theile des Seihbodens sind aus gelochtem, starkem Kupfer oder Eisenblech gefertigt. Die lautere Würze fliesst in den Grand, ein gewöhnlich aus Kupferblech gefertigtes Gefäss, ab. Der Grand ist jetzt in einzelnen Brauereien verdrängt durch ein Kupferrohr von grossem Durchmesser, in welches die Ableitungshähne münden und das andererseits mit der Pumpe in Verbindung steht zum Zweck des Ausschöpfens der Würze in die Pfanne. Diese Apparate erzielen ein schnelleres und vollkommeneres Ableiten der Würze und verhindern zugleich eine stärkere Abkühlung.

Im Läuterbottich werden gegenwärtig noch zwei Vorrichtungen

gebraucht und zwar: die Treber-Aufhackmaschine und der Anschwenzapparat. Nach dem Abziehen der Vorderwürze bleibt bekanntlich die Treber nebst dem Malzteig im Seihbottich zurück. Durch den Nachguss trachtet man die davon zurückgehaltene Würze zu gewinnen. Hierzu dient als Nachgussvorrichtung (Anschwenzapparat) das sogenannte schottische Drehkreuz, welches ganz nach dem Princip des Segner'schen Wasserrades construirt ist und das heisse Anschwenzwasser in Gestalt feiner Strahlen gleichmässig vertheilt. Vor der Vornahme des Nachgusses müssen die Trebern gleichförmig aufgelockert werden, damit das Aussüssen in allen Partien vor sich geht, und zu diesem Zwecke hat sich die Aufhackmaschine bereits eingebürgert, welche diese Arbeit mit schraubenförmig und zugleich schaufelartig geformten Aufhackmessern vollführt.

Nicht selten findet man im Sudhause auch den Hopfenseiher angebracht, besonders wenn das Kühlhaus vom Sudhaus weit entfernt oder über demselben angebracht ist; dann spricht dafür auch der Umstand, dass im Sudhause der im Hopfenseiher zurückbleibende Hopfen mit heissem Wasser leicht ausgewaschen werden kann. Die neueren Hopfenseiher bestehen gewöhnlich aus einem äusseren Kasten und einem inneren Siebkasten, welcher auf Eisenschienen ruht. Der Siebkasten ist so eingerichtet, dass er aus dem äusseren Kasten herausgenommen werden kann.

Um die letzten Antheile der Würze aus dem Hopfen zu gewinnen, enthält der Hopfenseiher auch wohl Vorrichtungen zum Auspressen des Inhaltes in Form von Hebel- oder Spindelpressen.

In jeder Brauerei ist in dem Sudhause, gewöhnlich über der Maischpfanne und manchmal auch über der Würzepfanne, ein Vorwärmer vorhanden, um stets warmes Wasser zum Nachguss und Reinigen der Gefässe zu haben. Er wird gewöhnlich durch die gasförmigen Verbrennungsproducte geheizt, die aus dem Heizraume der Pfanne entweichen.

Nicht gleichgiltig ist die Situirung der einzelnen Gefässe im Sudhause. Gewöhnlich werden die Maisch- und Würzepfannen in gleicher Höhe, und hinter resp. oberhalb derselben der oder die Vorwärmer angebracht.

Die Feuerung ist von einem Raume ausserhalb des Hauses zugänglich. Der Maischbottich wird unterhalb der Maischpfanne und der Seih- oder Läuterbottich unterhalb der Würzepfanne aufgestellt und zwar auf eisernen Säulen. Der Grand fehlt und zum Transport der Maischen dienen Pumpen und Kupferrohre.

Bezüglich der Pumpen ist zu bemerken, dass man in neuerer Zeit rotirende Pumpen wählt, weil diese fast nie einer Reparatur bedürfen und in möglichst kurzer Zeit die Würze sowohl nach den Pfannen als Kühlen schöpfen.

Ausser dem Kochen über freiem Feuer wird auch wieder dem Dampfkochen in der Brauerei das Wort geredet und besonders ist es Jacobsen in Kopenhagen, der bereits seit mehr als sieben Jahren in seiner Brauerei sowohl die Maischen als die Würzen ausschliesslich durch indirecten Dampf kocht und sowohl rücksichtlich der Feinheit und Vollmundigkeit, als auch der Haltbarkeit des Bieres die besten Resultate erzielt. Die Vorzüge dieses Verfahrens sind: 1) dass kein Anbrennen der Maische stattfinden kann, wodurch die Kessel eine fast unbegrenzte Dauer erlangen; 2) dass das Heizen beginnen kann, sobald die Würze in den Kessel läuft, wodurch diese augenblicklich dem Einfluss der Luft entzogen wird; 3) dass der Brauer, ohne seinen Platz am Kessel zu verlassen und ohne Hilfe selbst das Heizen und Kochen nach Belieben durch den Dampfhahn reguliren kann; 4) eine bedeutende Ersparung an Brennmaterial, weil dieses unter dem Dampfkessel besser ausgenutzt werden kann; 5) grosse Sauberkeit im Verfahren und im Sudhause.

Jacobsen bedient sich hermetisch geschlossener, schmiedeeiserner Kessel in Form liegender Cylinder, in welchen der Ausgang des Dampfes durch ein Sicherheitsventil so regulirt wird, dass das Kochen unter einem kleinen Druck und bei einer Temperatur von 102 bis 103° C. ausgeführt wird. Ein höherer Druck macht den Geschmack des Bieres weniger fein.

Nicht nur der Maischekessel, sondern auch der Würzekessel enthalten Rührapparate, die während des Siedens in continuirlicher Bewegung sind, wodurch eine gleichmässige Verbreitung der Hitze befördert wird. Die untere Hälfte des Kessels ist mit einer Dampfumhüllung umgeben, in welcher die Spannung gewöhnlich höchstens auf 10 Pfund per Quadratzoll steigt, welche beim Sieden der Flüssigkeit bis auf 5 Pfund reducirt werden kann, jenachdem man stärkeres oder schwächeres Kochen oder Verdunsten erzielt. In der That haben die Jacobsen'schen Biere auf der Ausstellung vollkommen entsprochen.

Hollefreund hat seinen bekannten Malzverzuckerungsapparat für Brennereien (vergl. II, 251 d. B.) auch für Brauereizwecke, besonders für Rohfruchtbrauerei, unter entsprechenden Veränderungen einzuführen versucht, aber bisher ohne besonders günstige Resultate.

Da die günstigste Temperatur der Würze für untergährige Biere zwischen 4 und 10° liegt, so muss die heisse Würze bis zu dieser Temperatur abgekühlt werden. Das Abkühlen geschieht meistens auf den sogenannten Kühlschiffen oder Kühlstöcken und erfolgt theilweise durch Verdampfung, theilweise aber auch durch Wärmeausstrahlung, weshalb dieselben an luftigen, freien, der Hauptwindrichtung ausgesetzten Orten in einem Kühlhause aufgestellt werden. Die Kühlhäuser besitzen statt der Fenster stellbare Jalousien aus Holz oder Eisen, auch ist das Dach des Kühlhauses im First so durchbrochen, dass die Luftströmung und der

Abzug der Dämpfe gefördert, aber der Regen abgehalten wird. Früher wendete man allgemein hölzerne Kühlschiffe an, jetzt sind sie gewöhnlich aus Eisenblech construirt. Gusseiserne Kühlschiffe sollen den Temperaturwechsel nicht gut vertragen, ausserdem sind dieselben schwer dicht zu erhalten, und verzinntes Kupferblech wird wegen seines hohen Preises wenig mehr angewendet.

Die Abkühlung der Bierwürze auf den Kühlstöcken wird in manchen Brauereien durch Anwendung von Windflügeln und Ventilatoren zu befördern gesucht. Zweckmässiger als diese sind die jetzt sehr verbreiteten besonderen Kühlvorrichtungen, in welchen die Würze durch Eis oder kaltes Wasser auf die zur Gährung geeignete Temperatur gebracht wird. Hierher gehören:

1. Kühlapparate. Die zuerst angewendeten Kühler waren sehr unvollkommen, sie waren einfach blosse Copien der für Destillationsapparate verwendeten kupfernen Kühlschlangen.

Eine wesentliche Verbesserung bestand darin, dass die Anordnung der Kühlröhren eine andere wurde, dieselben wurden horizontal in Reihen zusammengefasst und je zwei mit bogenförmigen Verbindungsröhren verbunden. Passirt die Würze eine Etage, z. B. die unterste, so gelangt sie in die nächst höhere u. s. f. Da die Verbindungsröhren leicht abgeschraubt werden können, ist es möglich, mittelst Bürsten die geraden Hauptröhren schnell und gut zu reinigen. Um der durch die Röhren gehenden Flüssigkeit einen geringeren Durchmesser zu geben, werden die Röhren anstatt rund oval und flach gemacht. Je nach benöthigter Grösse des Apparats enthält derselbe 12 bis 40 Stück Röhren, gewöhnlich aus Kupferblech und verzinnt. Die Röhren selbst liegen in gleichmässigem Abstande in einem Kasten von Eisenblech, der das Kühlwasser mit Eis enthält. Seit dem Jahre 1869 gewinnen die sogenannten Gegenstromkühler wegen ihres verhältnissmässig bedeutenden Effectes bei geringem Eisverbrauch immer mehr und mehr Bedeutung. Ein solcher Apparat besteht aus 6 bis 8 eisernen Röhren von 2·8 m Länge, 15·6 cm Durchmesser, welche untereinander communiciren. In diesen befinden sich 19 kleinere Kupferröhren, welche ebenfalls miteinander in Verbindung stehen und durch welche die Würze strömt. Je ein Röhrensystem steht mit dem im nächsten weiten Rohr befindlichen in Verbindung. Das durch Eis abgekühlte Wasser, welches die engen Röhren umspült, wird aus einem hinreichend hoch situirten Kaltwasserreservoir zugeleitet. Würze und kaltes Wasser strömen einander entgegen, so dass an dem Punkte, an welchem die abgekühlte Würze die Kühlvorrichtung verlässt, Wasser von 0^0 in letztere eintritt. Derartige Apparate sind in der Praxis eingeführt worden hauptsächlich von Prick in Wien, dann von Hausschild in Berlin, Lipps in Dresden, Neubecker in Offenbach a. M. etc. Während die Benutzung der Apparate der ersten drei Firmen in horizontaler Stellung erfolgt, ist

die Neubecker's für verticale Stellung eingerichtet, was zur schnellen Ausgleichung der Temperaturunterschiede wesentlich beitragen dürfte. Dieser Apparat liegt auf Lagern, so dass er vollkommen umgedreht werden kann. Eine sehr praktische Anwendung von selbstthätigen Ventilen, die in Action treten, sobald der Apparat eine halbe Umdrehung in seinen Lagern gemacht, ermöglichen eine vollständige und rasche Reinigung mittelst Dampf und zwar, was von grosser Wichtigkeit ist, in jeder einzelnen Batterie für sich. Neubecker stellt seine Apparate je nach Grösse des Sudwerkes mit 6 bis 30 Batterien her, wovon jede Batterie 3 qm Kühlfläche darbietet. In Frankreich und Amerika ist sehr häufig der Baudelot'sche Kühlapparat in Anwendung, in welchem die Würze an senkrecht untereinanderliegenden Kupferröhren herunterfliesst, während in letzteren kaltes Brunnen- oder Eiswasser von unten nach oben circulirt. Das Kühlröhrensystem, welches an einem eisernen Ständer befestigt ist, besteht aus 10 bis 20 Röhren von 2 bis 6 m Länge und 4 bis 6 cm Durchmesser.

2. Die Eisschwimmer. Es sind diese aus Weissblech gearbeitete, ziemlich tiefe, eimerförmige Gefässe, welche mit kaltem Wasser oder Eis gefüllt in die Würze gebracht werden, wenn solche sich schon im Gährbottich befindet. Sehr oft bleiben sie während der ganzen Hauptgährung in der Würze, um die Temperatur zu reguliren.

Beim Erkalten der Würze auf der Kühle trübt sich dieselbe und setzen sich die während des Kochens erfolgten Ausscheidungen (Kühlgeläger) zu Boden. Nach Lermer erhält man aus 100 Gew.-Thln. verbrauchter Gerste 6·7 Gew.-Thle. Kühlgeläger. Beim Infusionsverfahren giebt es ein wenig mehr, weil hier alles Pflanzeneiweiss in das Kühlgeläger wandert [1]).

Um einem Verlust der im Kühlgeläger steckenden Würze vorzubeugen, bringt man dieses auf leinene Filtrirsäcke (Trubsäcke), lässt abtropfen, presst aus und fügt die Würze zur übrigen.

Gährung.

Hinsichtlich der neuesten Anschauungen und Untersuchungen über Gährung etc. vergleiche den Aufsatz: Spiritusfabrikation von Dr. Max Märcker, II, 249 d. B.

Die geistige Gährung tritt in der gekühlten Bierwürze von selbst ein, weil in derselben alle Bedingungen einer Selbstgährung vorhanden sind. Die Selbstgährung, wie sie zumal in Belgien zur Ausführung gelangt, erfolgt aber sehr langsam und erzeugt ganz eigenthümliche Biere,

[1]) Untersuchungen des Kühlgelägers von Lermer.

weshalb man durch den Zusatz von Hefe die Gährung künstlich einleitet und sie dadurch rascher und bestimmter bis zu dem gewünschten Grade zu Ende führt. Bekanntlich unterscheidet man eine Ober- und eine Untergährung; erstere findet bei höherer Temperatur (12 bis 27° C.), letztere bei niederer Temperatur (4 bis 11° C.) statt. Die Untergährung wird vorzugsweise bei solchen Würzen angewendet, welche bei geringem Gehalte an Zucker oder Extract dennoch ein Bier von grösserer Haltbarkeit liefern sollen, wie dies z. B. bei den Würzen zum bayerischen Bier der Fall ist. Durch die Art der Hefe und durch die niedere Temperatur wird hier die völlige Zersetzung des Zuckers möglichst verzögert. Ein solches Bier ist daher auch erst längere Zeit nach seiner Bereitung zum Genuss brauchbar und kann, der erforderlichen niederen Temperatur wegen, nur im Winter oder mit künstlicher Kälte gebraut, in guten Kellern aber auch längere Zeit aufbewahrt werden. Die Oberhefe verwendet man dagegen zur Gährung solcher Würzen, welche ein bald trinkbares Bier liefern sollen und bei höherer Temperatur in Gährung zu bringen sind; sie wird aber auch bei solchen Würzen oder Bieren angewandt, welche so viel Zucker enthalten, dass schon durch die theilweise Zersetzung desselben die zur Conservirung erforderliche Menge Alkohol sich erzeugt.

Die Obergährung geht viel rascher und kräftiger von Statten, als die Untergährung, sie wird deshalb auch noch bei Würzen nöthig, deren Bestandtheile durch die Art der Darstellung, wie langes Kochen oder durch andere Beimischungen, weniger leicht zersetzbar und daher durch schwächer wirkende Unterhefe nicht so vollständig als nöthig zersetzt werden können, z. B. die Würze zum Porterbier oder zu Bieren aus sehr stark gedarrtem Malze.

Bei der Biergährung (Untergährung) unterscheidet man zwei Perioden: die Haupt- und die Nachgährung. In der ersten geht vorzugsweise die Zersetzung des Zuckers und die Bildung neuer Hefe vor sich, sie dauert bei schwachgehopften Bieren im Durchschnitt 10 Tage (Jungbier), bei starken Bieren 14 Tage und sollen sich folgende charakteristische Erscheinungen zeigen:

Vierundzwanzig Stunden nach der Hefengabe (Zeuggabe) bildet sich eine schwache weisse Decke, das Bier „macht weiss, es ist angekommen". In weiteren 24 Stunden bildet sich rings um den Rand des Bottichs ein erhabener Schaumkranz, der von Stunde zu Stunde gegen die Mitte des Bottichs sich zusammenzieht, man sagt: „das Bier bricht auf — es hat hereingeschoben". Nach und nach vertheilt sich die gebildete weisse Decke an der Oberfläche des Bottichs und erhält ein gekräuseltes Ansehen: diese Periode der Gährung nennt man die niederen Kräusen, sie dauern gewöhnlich zwei bis drei Tage. Die Attenuation schreitet hierbei ziemlich gleichmässig fort und schwankt von 0·5 bis 0·8 von je einem Tag auf den anderen. Beim weiteren Verlauf der Gährung stei-

gen die Kräusen noch höher und nehmen eine mehr und mehr bräunliche Färbung an. Der Vergährungsgrad wird immer mehr gesteigert und beträgt in diesem Stadium, welches man hohe Kräusen nennt, in je 24 Stunden 1 p. C. und darüber. Die Ursache der Kräusenbildung ist die Ausscheidung des Hopfenharzes — Würzen ohne Hopfenzusatz bilden keine Kräusen. Nach diesem Stadium gehen die Kräusen zurück und der Vergährungsgrad schreitet langsamer weiter. Die Kohlensäureentwickelung wird ebenfalls geringer und die sich bildende, weiss- und braungefleckte Decke, letzteres vom ausgeschiedenen Hopfenharz herrührend, liegt ganz ruhig auf der Oberfläche des Bieres. Die Attenuation hört beinahe vollständig auf und mit dieser Periode schliesst die Hauptgährung. Man bezeichnet diesen Zustand: Das Bier ist „fässig, oder es ist zum Fassen reif“.

Während des Verlaufs der Hauptgährung steigert sich die Temperatur von dem Augenblicke des Zeuggebens bis zum Zurückfallen der hohen Kräusen um 2·5 bis 3·7^0 C.; wird eine höhere Temperatursteigerung bemerklich, so bezeichnet man solches als hitzige Gährung. Der Saccharometer soll im Stadium des Fassens, wenn die Stammwürze z. B. 12^0 B. zeigte, bei Bieren aus blassem Malz oder mit Zuckerzusatz erzeugten, nicht unter 4 p. C. und auch nicht über 5 p. C., bei stark gedarrtem Malz ohne Zuckerzusatz nicht unter 5 p. C. und auch nicht über 6 p. C. anzeigen. Eine in einem Gläschen herausgenommene Probe soll das Bier durch die noch schwimmenden Hefentheilchen glänzend erscheinen lassen und die sämmtlichen Hefentheilchen sich bald zu Boden setzen.

Man kann die Biergährung sehr verzögern und dadurch die Haltbarkeit der Biere erhöhen: 1) durch Anwendung der geringsten Menge Stellhefe; 2) durch starkes Ausdarren des Malzes; 3) durch längeres Kochen der Würze mit Hopfen; 4) durch Anwendung einer grösseren Menge Hopfen; 5) Einhaltung der niedrigsten Temperatur während der Hauptgährung, wenn möglich Anstellen der Würze bei + 4^0 C. (In Böhmen wird nicht selten die Hauptgährung der Lagerbiere durch Einhaltung niederer Temperatur so geführt, dass sie 20 bis 24 Tage dauert, während in Bayern dazu 10 bis 14 Tage nöthig sind.) Will man dagegen, besonders für Jungbiere, die Gährung beschleunigen, so kann dies geschehen:

1) Durch Anwendung verhältnissmässig grosser Mengen Stellhefe; 2) durch kurzes Kochen der Maischen und Würzen mit Hopfen; 3) geringeres Ausdarren des Malzes und 4) Lagerung der Biere auf Spähnen nach der Hauptgährung. Als Spähne benutzt man die von grünen Buchen oder Haselnussholz. Letztere werden vor dem Gebrauch einige Stunden mit Wasser gekocht oder mittelst Dampf ausgezogen. Die Spähne ziehen die Hefe in kurzer Zeit an sich, die Biere klären sich schneller und werden eher zum Consum reif.

Würzen mit einer Concentration von 11 bis 12 p. C. aus gutem Malz bereitet, bedürfen, um ein feines Product zu erhalten, bei einer Anstellungstemperatur von 5° C. auf 10 Hectoliter etwa 3 Liter dickbreiige Hefe. Würzen von derselben Concentration mit einem bedeutenden Zusatz von Traubenzucker, Reis- oder Kartoffelstärke erfordern bei denselben Temperaturverhältnissen einen etwas grösseren Zusatz von Hefe, etwa 4 bis 5 Liter pro 10 Hectoliter.

Die Art des Zeuggebens ist entweder trocken oder nass. Die erste Art ist die allgemein übliche und geschieht indem man den Zeug direct mit der Würze vermischt. Bei der letzteren Manipulation, den Zeug nass geben (Zeug herführen), wird Hefe mit noch nicht völlig gekühlter Würze in einem besonderen Gefässe angestellt und wenn sie in Gährung sich befindet, der ganz gekühlten Hauptwürze zugesetzt. Dasselbe hat hauptsächlich den Zweck, Hefe zu sparen und eine Verbesserung der Hefe zu erzielen.

Man erhält, jenachdem das Bier grüner oder reifer gefasst wird, von 50 Kg des verwendeten Malzes 6 bis 8 Kg dickbreiige und 3 bis 4 Kg dünnere Hefe.

Nach Beendigung der Hauptgährung wird die gegohrene Würze, das Jungbier, zur Nachgährung auf die Lagerfässer gefasst. Das Jungbier, welches als Winterbier, Schenkbier, 3 bis 6 Wochen nach dem Brauen schon trinkbar sein soll, ist grüner, d. h. mit mehr Hefe zu fassen, als wenn Sommerbier, Lagerbier erzeugt werden soll.

Um den Bieren den feinen Schaum zu ertheilen, der von dem consumirenden Publicum so gern gesehen wird, wird es einige Zeit vor Ausschank gespundet, was eine massenhafte Ansammlung der Kohlensäure zur Folge hat. Die Zeit des Spundens ist abhängig von der Temperatur des Kellers, weil das Absorptionsvermögen des Bieres mit Abnahme der Temperatur steigt. Ein zu langes Spunden kann eine zu grosse Spannung der Kohlensäure zur Folge haben, so dass beim Oeffnen des Spundes ein Emporreissen der Hefe und Trüben des Bieres oder sogar ein Zerspringen des Fasses stattfinden kann. Man hat daher zu diesem Zwecke verschiedene Ventilspunde construirt.

In Bayern giebt man sehr häufig dem Schenkbier nicht den Trieb auf den Lagerfässern durch Spunden derselben, sondern man versetzt es, wenn es klar, fein oder blank geworden ist, in den Schenkfässern mit $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ Volumen Kräusenbier und verspundet diese, sobald die eingetretene erste heftige Gährung vorüber ist und das Bier wieder anfängt klar zu werden. Die alsdann noch entstehende Kohlensäure wird vom Biere zurückgehalten, wodurch dasselbe sehr reich an dieser wird und beim Einschenken einen feinen, dichten, weissen Schaum wirft.

Das Sommer- oder Lagerbier unterliegt im Allgemeinen derselben Behandlung wie das Winter- oder Schenkbier, nur verlangt es noch

mehr Wartung während der Lagerung. Vor Allem muss die Temperatur der Lagerkeller niedrig gehalten und die Nachgährung möglichst verzögert werden. Letzteres wird dadurch erreicht, dass das Füllen der Lagerfässer sehr langsam geschieht und das Vertheilen des fertiggewordenen Jungbiers erst in grösseren Zeitabschnitten, je nach dem Betrieb, auf 10 bis 40 Fässer gleichmässig vorgenommen wird. Anfangs geschieht das Vertheilen der Jungbiere rascher, bis die Fässer zur Hälfte gefüllt sind, von dieser Zeit an jedoch immer so, dass das Bier durch die langsame Gährung trübe bleibt, und nicht durchfällt und lauter wird. Gewöhnlich dauert die Füllzeit 3 bis 4 Monate und erfolgt das letzte Zugeben von Jungbier 4 Wochen vor dem Verbrauch. Besitzen die Lagerkeller eine constante Temperatur von 3^0 C., so können die Fässer schon nach $1^1/_2$ bis 2 Monaten gefüllt werden. Das Spunden der Lagerbiere geschieht entweder auf den Lagerfässern oder Schenkfässern.

Für die Führung der Gährung ist von grosser Wichtigkeit die Beschaffenheit des Gährraumes, welche derart sein soll, dass die äusseren Temperaturverhältnisse wenig Einwirkung haben. Es darf die Temperatur in denselben nicht über $+ 8^0$ C. steigen und nicht unter $+ 3^0$ C. heruntersinken; tritt eine höhere Temperatur auf, so müssen Schwimmer mit Eis eingesetzt werden, indem der Brauer die Gährung derart leiten muss, dass die Temperatur der gährenden Würze 10^0 nicht überschreitet.

Die Einführung von Kühlapparaten, die Anwendung von Eis machen es möglich, die Biererzeugung auf das ganze Jahr auszudehnen, deswegen finden wir auch die Gähr- und Lagerkeller der modernen Brauereien mit entsprechend situirten und hinreichend grossen Eisräumen in Verbindung. Man kann den Eisbehälter entweder an der Stirnseite des Lagerkellers anbringen, oder in die Mitte des Kellers verlegen, so dass ihn die Lagerkeller concentrisch umgeben, oder man lässt je eine Abtheilung Lagerkeller mit einer Abtheilung Eiskeller intermittirend wechseln, oder endlich, man legt den Eisbehälter über den Lagerkeller.

Die letzte Art der Eisdeponirung ist die rationellste, den physikalischen Gesetzen der Abkühlung entsprechendste, nur müssen die Gewölbe derartig construirt werden, dass sie für Wasser undurchdringbar sind, was durch Cementirung, Asphaltirung oder durch Ueberdecken mit flachen Bleischalen erreicht wird. Da man das Eis nicht auf das Gewölbe, sondern auf einen eisernen Rost legen muss, so hat man auch unterhalb des Rostes zu etwaigen schadhaft gewordenen Stellen leicht Zutritt.

In manchen Brauereien haben auch schon Eismaschinen Eingang gefunden, wie die Carré'sche Ammoniakmaschine und die Kaltluftmaschine von Windhausen[1]).

[1]) Vergl. den Aufsatz: Künstliche Erzeugung von Kälte und Eis von Dr. H. Meidinger, I, 74 d. B.

Eine Kelleranlage nach dem System Brainard besteht darin, dass über dem zu kühlenden Raum zwei in viele Winkel gebogene Becken von Metall angebracht werden, zwischen welchen das Eis gelagert ist und die in den Winkelflächen nicht nur eine möglichst grosse Condensationsoberfläche, sondern auch die Sicherheit des raschesten Ablaufens des Schmelz- und Condensationswassers bieten, welches durch besondere Rinnen nach aussen geführt wird. Das Condensationswasser absorbirt von den in Gährräumen sich entwickelnden Gasen und trägt damit zur Reinigung der Kellerluft bei.

Das Verhältniss des Eisraumes zur Grösse des Lagerraumes soll ungefähr 1 zu 4 sein. Sowohl bei Gähr- als Lagerkellern muss für eine gute Ventilation gesorgt sein.

Die Untergährung erfolgt gewöhnlich in offenen runden auch manchmal in ovalen Bottichen aus Eichen- oder Lärchenholz, die man nicht selten mit einem Harzlack überzieht. Ausserdem hat man Bottiche aus Cement, Schiefer, glasirtem Eisen und selbst Glas in Gebrauch. Letztere lieferten die schönsten Resultate, die reinste Hefe, wären sie nur nicht so zerbrechlich.

Der Inhalt eines Gährbottichs wird gewöhnlich von 20 bis 40 Hectoliter genommen und soll dieses Maass nicht übersteigen. Früher stellte man die Gährbottiche auf hölzerne Ganten, welche wieder auf Polsterhölzern ruhten. Jetzt benutzt man statt der Polsterhölzer Säulchen von Stein oder Gusseisen, auf welchen breite eiserne Träger oder auch wohl alte Bahnschienen befestigt werden.

In jedem Gährkeller findet man weiter eine Werkelpumpe, welche beim Abziehen des Jungbieres benutzt wird, eine Schlauchtrommel zum Aufrollen der Schläuche, ferner eine Würze-, Bier- und eine Wasserleitung. Die erstere steht in Verbindung mit den Kühlschiffen resp. mit dem Kühlapparate, die zweite hat den Zweck, das Jungbier aus dem Gährlocale in den Lagerkeller zu schaffen, die dritte hat das nöthige Quantum Wasser aus den betreffenden gewöhnlich auf dem Bodenraum aufgestellten Reservoirs zur Reinigung der Gefässe und Locale zu verschaffen. In grösseren Etablissements findet man auch eine Gasleitung, wenn Gasbeleuchtung eingeführt ist. Als Leitungsröhren für Würze und Bier eignen sich am besten verzinnte Kupferrohre, übrigens werden auch Blei- und gusseiserne Röhren gebraucht.

Was die Bereitung der obergährigen Biere anbetrifft, so hat dieselbe in den letzten Decennien wenig Fortschritte gemacht; nur hat man gefunden, dass sie den untergährigen Bieren in ihren Eigenschaften um so näher kommen, je langsamer und regelmässiger und je niedriger sie (innerhalb der Temperaturgrenzen für Obergährung) vergohren sind. Auf die letztere Bedingung muss man aber um so mehr verzichten, als der Vorzug der obergährigen Biere ja gerade darin besteht, dass sie bei höherer Temperatur dargestellt werden dürfen als die unter-

gährigen und deshalb ohne grosse Kosten überall gebraut werden können. Eine Ausnahme hiervon machen die englischen Biere wie Ale und Porter, welche aus sehr concentrirten Infusionswürzen gebraut werden.

Eigenschaften der Biere.

Am meisten wird dasjenige Bier geschätzt, welches neben einem angemessenen Gehalt an Alkohol ein natürliches Aroma und bei vollkommener Klarheit, feurigem Glanze und hinreichendem Schäumen genügende Vollmundigkeit und einen erfrischenden, weinartigen, süsslich-bitteren Geschmack besitzt. Reine Malzwürzen mit einem Gehalte von 12 p. C. vor der Gährung unter Beigabe von 0·75 Kg Hopfen per 50 Kg Malz und einer Lagerzeit von wenigstens zwei Monaten liefern ein Bier, das den meisten Anforderungen entspricht. Soll dasselbe unter Zusatz von Surrogaten erreicht werden, so ist eine 13procentige Stammwürze erforderlich und darf der Zusatz von Stärkemehl ein Zehntel des Malzquantums dem Gewichte nach nicht überschreiten. Der Zusatz von Hopfen muss natürlich nach der Geschmacksrichtung der Consumenten oft verändert werden, da man in manchen Gegenden ein mehr bitteres Bier liebt. Obiges Quantum Hopfen nebst Concentration entspricht den Verhältnissen der bayerischen resp. Münchener Biere, während die Wiener Biere unter demselben Hopfenzusatz 14- bis 15procentige Stammwürzen erfordern. Die böhmischen Biere sind als die leichtesten bekannt und wechselt mit wenigen Ausnahmen der Gehalt der Stammwürzen von 9 bis 12 p. C. bei gleichem Quantum Hopfen, wie für Wiener und bayerische Biere. Der Charakter der Wiener Biere hält die Mitte zwischen den bayerischen und böhmischen Bieren sowohl in der Farbe, Vollmundigkeit, als auch Bitterkeit.

Die englischen Biere dagegen sind bezüglich des Procentgehaltes als die stärksten bekannt und erhalten einen ungeheuren Hopfenzusatz: pro 50 Kg Malz bis zu 2·5 Kg. Die Stammwürzen werden bei Porter und Ale selten unter 16 p. C. genommen. Würzen mit Zuckerzusatz oder solche aus schwach gedarrtem Malz bereitet, von derselben Concentration wie reine Malzwürzen, vertragen nicht so viel Hopfen und aus diesem Grunde schmecken die leichteren böhmischen Biere bei gleichem Hopfenzusatz bitterer.

Die Hauptbestandtheile des Bieres sind: Alkohol, Extract (Dextrin, Zucker, Proteïnoide, geringe Mengen Glycerin, Bernsteinsäure, Bitterstoff, Harz aus dem Hopfen, Fett und Salze), geringe Mengen Essigsäure, Milchsäure, Röstproducte des Malzes und grösstentheils Wasser.

Der Gehalt an Kohlensäure schwankt bei gewöhnlichem Luftdruck in ungespundeten Bieren dem Volumen nach von 0·6 bis 1·8 p. C., dem

Gewichte nach von 0·1 bis 0·18 p. C. Durch das Spunden ist man im Stande, das 7- bis 8fache Volumen Kohlensäure in das Bier hineinzupressen. Um dem Biere die nöthige Kohlensäure beim Verschank zu erhalten, wendet man sogenannte Conservatoren mit Kohlensäuredruck an, indem man auf das im Keller lagernde Bier durch comprimirte Kohlensäure, die man sich zu diesem Zweck künstlich darstellt, einen Druck ausübt, der genügt, das Bier durch Röhren nach dem Hahn in der Schenke emporzudrücken, woselbst es mit der Temperatur des Kellers, beladen mit der ganzen Fülle von Kohlensäure, ankommt. Statt comprimirter Kohlensäure kann man auch einfach comprimirte Luft verwenden.

Verbesserte Abfüll-, Stöpsel- und Flaschenreinigungs-Maschinen haben zum Aufschwung des Bierversandtes in Flaschen wesentlich beigetragen. Biere zum Flaschenversandt dürfen nicht zu jung sein, d. h. sollen einen hohen Vergährungsgrad besitzen. Sehr bewährt sich das Erwärmen der Flaschenbiere, welches Velten in Marseille, gestützt auf die Versuche von Pasteur, mit Erfolg vorgeschlagen hat, das sogenannte Pasteurisiren. Das betreffende Bier wird in gut verschlossenen Flaschen im Wasserbade circa eine halbe Stunde auf 50° C. erhitzt. Hinreichend abgelagerte und auf diese Weise richtig behandelte Biere erhalten sich jahrelang vollkommen gut [1]). Ein anderes Conservirungsmittel ist eine Lösung des sauren schwefligsauren Kalkes, welches hauptsächlich in England auch angewendet wird. Entweder setzt man dieselbe dem Lagerbiere zu, auf 100 Theile Bier einen Theil der im Handel vorkommenden Lösung, wenn das Lagerfass bis zur Hälfte angefüllt ist, oder man benutzt sie zum Ausspülen der Flaschen, zu welchem Zwecke man 2 bis 3 Theile der Lösung auf 1000 Theile Wasser nimmt.

Bekanntlich werden die Lagerfässer (Versandtfässer), um zu verhüten, dass Bier- und Hefentheile in das Holz eindringen — wodurch leicht Säuerung eintreten kann — im Inneren mit Pech überzogen, ausgepicht. Dazu verwendet man gewöhnliches Fichtenharz, Colophonium, welches bei einer solchen Temperatur geschmolzen wurde, dass es fast frei von Terpentinöl ist.

Bei der gewöhnlichen Art des Fasspichens geht viel Harz durch das Verbrennen verloren und werden dabei auch die Fässer, theils durch die Flamme, theils durch das rasche und unvorsichtige Zuschlagen, bald zerstört. Man sucht nun diese Nachtheile in neuerer Zeit zu umgehen durch Pichmaschinen. Dieselben beruhen auf der Anwendung erhitzter Luft und bestehen der Hauptsache nach aus einem Ventilator zur Erzeugung eines constanten Luftstromes, einem Windofen zur Erhitzung dieses Luftstromes, und einem Kessel zum Schmelzen und Erhitzen des

[1]) In Weihenstephan werden alle Flaschenbiere pasteurisirt.

Pechs. Galland's beliebte Pichmaschine beruht auf der gewaltsamen Einspritzung eines heissen Luftstromes in das Innere der Fässer, den er durch einen kleinen Dampfstrahl bewirkt und dadurch die Anwendung eines Ventilators umgeht. Statt eines erhitzten Luftstromes hat man auch mit Erfolg überhitzten Dampf angewendet. An Stelle des Auspichens werden jetzt auch sehr häufig sowohl die Lager- als auch die Transportfässer mit einem Lacke — der sogenannten Holzglasur — ausgestrichen.

Es möge schliesslich noch erwähnt werden, dass seit mehreren Jahren Pasteur sich damit beschäftigt, ein Brau- und Gährverfahren einzuführen, nach welchem durch Abschliessen der Luft während des Maisch-, Sud- und Gährungsprocesses, also durch Abhalten der in der Luft enthaltenen Keime und durch Anwendung reiner Hefe, ein Bier von vorzüglicher Güte und Haltbarkeit erzeugt werden soll. Was Pasteur bis jetzt darüber veröffentlicht hat sind Bruchstücke, welche keine richtige Beurtheilung des Verfahrens zulassen.

Untersuchung der Würze, des Bieres.

Die Untersuchung der Würzen beschränkt sich gewöhnlich nur auf die Ermittelung ihres Extractprocentgehaltes; entweder direct mit Hilfe des Saccharometers oder aus dem Volumgewicht und Balling's Tabellen, des Verhältnisses des Zuckers zum Dextrin, der Säure und Aschenmenge.

Für die Untersuchung der Hauptbestandtheile des Bieres wird meist die Attenuation zur Grundlage genommen. Indess sind auch die directen Methoden in letzterer Zeit so vereinfacht worden, dass deren Ausführung keine Schwierigkeit mehr bietet. Die optische Bierprobe von Steinheil wird nur wenig mehr ausgeführt, obwohl sie schätzenswerthe Resultate liefert. Veraltet ist auch die hallymetrische Prüfungsmethode von Fuchs [1]).

Die directe Extractbestimmung gegohrener Flüssigkeiten giebt nach Griessmayer [2]) zu niedrige Resultate, weil mit den Wasserdämpfen auch Glycerin und Bernsteinsäure (Milchsäure?) sich verflüchtigen.

Grosse Vortheile gewährt die aräometrische Methode der Extract- und Alkoholbestimmung nach Metz [3]) (Reischauer), welche hier erwähnt werden mag und welche die zu anderen Methoden nöthige analytische Wage ganz entbehrlich macht.

[1]) Fuchs, Dingl. pol. J. LXII, 302; CIX, 51; CXXXII, 299. [2]) Griessmayer, Bayer. Bierbrauer 1871, Jahrg. VI, 177. [3]) Metz, Bayer Bierbrauer 1870, Jahrg. V, 141.

Ist Sf = dem Volumgew. des Bieres (mit einem empfindlichen Aräometer erhoben),

$S\varepsilon_1$ = dem Volumgew. des entgeisteten und dann wieder auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Bieres,

ε_1 = den nach Balling's Tabellen zu $S\varepsilon_1$ gehörigen Extractprocenten,

ε = dem Extractrest nach Procenten der gegohrenen Flüssigkeit,

so ist
$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 \, S\varepsilon_1}{Sf} \; ^{1)}$$

oder wenn man, ähnlich wie dies auf S. 358 geschehen ist,

$$\frac{\varepsilon_1 \, S\varepsilon_1}{100} = \varphi\varepsilon_1 \text{ setzt}$$
$$\varepsilon = \frac{100\,\varphi\varepsilon_1}{Sf}.$$

Wie Metz (Reischauer) die Wage bei der indirecten Bestimmung des Extractrestes entbehrlich gemacht hat, so auch bei der indirecten Bestimmung des Alkoholgehaltes. Diesem Fortschritte ging eine mathematisch besser begründete Dichtenprobe voraus. Es wurde gezeigt, dass weder die Formel von Zenneck $A = P$ für $[1 - (S - s)]$, noch die von Otto $A = P$ für $\frac{s}{S}$ richtig ist. Statt derselben wurde die Formel $A = \frac{P \text{ für } \frac{s}{S}}{S}$ begründet [2]). Hierbei ist:

A = dem Alkoholgehalt des Bieres,

s = dem Volumgew. des entkohlensäuerten Bieres,

S = dem Volumgew. des entgeisteten und dann wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebrachten Bieres,

$\frac{s}{S} = S_d$ = dem Volumgew. des Weingeistes,

P = den nach der Tabelle von Fownes zu S_d gehörigen Gewichtsprocenten Alkohol.

1) Die Gleichung ergiebt sich aus folgender Betrachtung: Der in der Volumeneinheit Bier enthaltene Extract ist in Gewichtseinheiten durch $\frac{\varepsilon \, Sf}{100}$ ausgedrückt, und da ebendieselbe Extractmasse in dem entgeisteten und dann wieder auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Biere enthalten ist, so ist sie andererseits durch $\frac{\varepsilon_1 \, S\varepsilon_1}{100}$ Gewichtseinheiten gegeben; mithin ist $\varepsilon \, Sf = \varepsilon_1 \, S\varepsilon_1$. A. W. H.

2) Prandtl, Dingl. pol. J. 1868, CLXXXIX, 396.

Um demnach den Alkoholgehalt auf diesem Wege bestimmen zu können, ist es nöthig, ein bestimmtes Gewicht Bier zu entgeisten, dann durch Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht zu verdünnen und hierauf das Volumgew. (S) dieser Flüssigkeit zu bestimmen. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes ohne Wage ist es aber nur nöthig, zu dem gefundenen ε aus der Tabelle von Balling das dazu gehörige Volumgew. $S = S\varepsilon$ zu entnehmen und in obige Formel einzusetzen[1]).

Es sei z. B. das Volumgew. des Bieres $s = Sf = 1{\cdot}0189$, das des entgeisteten und auf das ursprüngliche Volumen verdünnten Bieres $S = S\varepsilon_1 = 1{\cdot}0250$, dann ist

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 \; S\varepsilon_1}{Sf} = \frac{6{\cdot}244 \cdot 1{\cdot}0250}{1{\cdot}0189} = 6{\cdot}281.$$

Zu $\varepsilon = 6{\cdot}281$ gehört nach der Tabelle von Balling das Volumgewicht $S\varepsilon = S = 1{\cdot}0252$, folglich ist

$$Sd = \frac{s}{S} = \frac{1{\cdot}0189}{1{\cdot}0252} = 0{\cdot}9939.$$

Zu $Sd = 0{\cdot}9939$ gehört nach der Tabelle von Holzner[2]) der Procentgehalt $P = \delta = 3{\cdot}42$, somit ist

$$A = \frac{P}{S} = \frac{3{\cdot}42}{1{\cdot}0152} = 3{\cdot}33 \; ^{3)}.$$

Es hat sich gezeigt, dass es von grosser Wichtigkeit ist, den Zucker- und Dextringehalt der Würzen und Biere zu ermitteln. Die Bestimmung des Dextrins erfolgt nach Ueberführung desselben in Zucker mittelst Schwefelsäure und unter erhöhetem Drucke, wozu man die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit in Röhren einschmolz und im Oelbade sechs Stunden auf 110° C. erhitzte[4]). Zur bequemeren und rascheren Ausführung dieser Operation hat Reischauer[5]) die Anwendung kleiner Druckflaschen empfohlen.

Während man sonst nur auf den Extractrest, den Alkohol und später auf den Gehalt an Zucker und Dextrin die Aufmerksamkeit richtete, werden jetzt auch der Gehalt an Säuren, Stickstoff und Aschenbestandtheilen, und in neuerer Zeit die physikalischen Eigenschaften, wie Farbe und Vollmundigkeit in das Bereich der Untersuchungen gezogen.

[1]) Ueber directe Alkoholbestimmung vergl. auch den Aufsatz: „Spiritusfabrikation“ von Dr. Max Märcker, II, 249 d. B. [2]) Mittheilungen der wissenschaftlichen Station für Brauerei. Weihenstephan-München, Nro. 1, 1875. [3]) In Anbetracht der Wichtigkeit der im Texte auseinandergesetzten Extract- und Alkoholbestimmungen erscheint es von Interesse, die einschlägigen Entwickelungen ausführlich zu geben und die Resultate übersichtlich zusammenzustellen, wie dies in einem besonderen Anhange (S. 385) geschehen ist. A. W. H.

[4]) Reischauer, Dingl. pol. J. CLXV, 454. [5]) Derselbe, Bayer. Bierbrauer 1873, Jahrg. VIII, 65.

Der Säuregehalt wird durch die zur Neutralisation erforderliche Anzahl Cubikcentimeter Normalnatronlauge ausgedrückt [1]).

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes oder der Proteinoide geschieht durch Verbrennung des Extractes mit Natronkalk. Zur schnellen Gewinnung des Extractes lässt Reischauer [2]) ein genau gemessenes (gewogenes) Quantum Bier (Würze) allmälig auf erwärmtes Quecksilber tropfen. Die auf dem Quecksilber schwimmende Extractinsel trocknet rasch zu einem nach dem Erkalten fest und spröde werdenden Kuchen, der leicht abgenommen und mit Natronkalk zerrieben werden kann.

Nächst dem durch Einäschern eines gemessenen (gewogenen) Antheiles Bier in der Platinschale zu ermittelnden Aschengehalt wird auch die Phosphorsäure bestimmt, was jetzt sehr einfach und genügend genau dadurch geschieht, dass man direct zu einem genau gemessenen Volumen Bier ammoniakalische Magnesiasolution fügt, den Niederschlag sammelt, auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

Die verschiedenen Nuancen in der Färbung der Biere machten es wünschenswerth, vergleichsweise den Farbegrad zu bestimmen, wozu Reischauer $^1/_{10}$ normale Jodlösung und das sogenannte Colorimeter anwendet [3]). Letzteres ist ein ähnlich wie die Brausepulvergläser durch eine verticale Scheidewand in zwei gesonderte Fächer getheiltes Glasgefäss. Das eine dieser Fächer wird mit dem Biere gefüllt, in das andere kommen genau 100 cbcm Wasser und aus der Bürette so viel Jodlösung, bis die Farbe der Mischung möglichst mit derjenigen des Bieres übereinstimmt. Die gebrauchten Cubikcentimeter Jodlösung drücken die Farbentiefe des betreffenden Bieres aus.

Der Viscosimeter [4]) zur Bestimmung der Vollmundigkeit des Bieres beruht auf dem Principe der ungleichen Geschwindigkeit, womit Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung aus Haarröhren ablaufen, und besteht aus einer mit Haarröhre versehenen Pipette. Es hat sich gezeigt, dass beim Vergleiche verschiedener Biere und Würzen sehr wesentliche und regelmässige Unterschiede stattfinden. Die anerkannt vollmundigeren Biere brauchen z. B. viel mehr Zeit zum Auslaufen als weniger vollmundige. Die Temperatur ist jedoch von grossem Einfluss auf die Ablaufgeschwindigkeit, was den Gebrauch des Viscosimeters sehr erschwert.

Zur Orientirung über die Zusammensetzung einiger Biersorten neueren und älteren Datums folgt hier eine kleine Zusammenstellung von Analysen obergähriger und untergähriger Biere. (Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

[1]) Bayer. Bierbrauer 1871, Jahrg. VI, 191. [2]) Reischauer, Bayer. Bierbrauer 1873, Jahrg. VIII, 83. [3]) Derselbe, Bayer. Bierbrauer, Jahrg. VII u. VIII. [4]) Daselbst.

Benennung der Biersorte	Vol.-Gewicht des Bieres	100 Gewichtstheile entkohlensäuerten Bieres enthalten				Cubikcentimeter Normal-Natronlauge neutralisiren 100 cbcm des Bieres	Analyse von
		Alkohol	Extract	Zucker	Dextrin		
Pilsener Lager, Actien-Brauhaus . . .	1·0128	3·71	4·82	0·67	2·69	—	Schwackhöfer
Schwechater Lager	1·0176	3·62	6·01	0·96	3·43	—	„
Münchener Hofbräuhaus	1·0170	3·70	5·87	—	—	—	C. Prandtl
Weihenstephaner Export	1·0189	3·20	6·07	0·96	3·22	2·5	Krandauer
Spatenbräu in München	1·0207	3·23	6·61	1·38	5·23	—	O. Prandtl
India Pale Ale, Bremen	1·0144	5·41	5·90	0·66	1·57	4·4	„
Porter	1·0207	5·72	7·43	—	—	—	Schwackhöfer
Faro	1·0135	4·33	5·15	0·71	2·90	9·9	Krandauer
Lambic 1839	1·0115	7·77	5·65	1·06	2·51	12·4	„
Lambic 1872	1·0033	5·94	3·30	0·48	1·74	11·0	„
Magdeburger Export	1·0181	4·20	6·31	1·20	2·66	3·6	„
Strassburger Export	1·0149	4·75	5·62	0·85	2·41	2·4	„
Valker-Bier, Amsterdam	1·0092	5·16	4·30	0·47	1·08	5·0	„

Literatur.

Der beste Maassstab für die Fortschritte der Bierbrauerei ist die Zunahme der Literatur über diese Disciplin in dem letzten Decennium, worüber eine kleine Uebersicht hier Platz finden möge.

1. Werke:

C. J. N. Balling, Die Bierbrauerei, 1865, Prag.
Fr. J. Otto, Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe.
Habich, Schule der Bierbrauerei. II. Aufl. Leipzig bei Spamer 1869.
Pfauth, Taschenbuch der Bierbrauerei. Stuttgart.
Dr. C. Stahlschmidt, Die Gährungschemie (Weinbereitung, Bierbrauerei und Spiritusfabrikation).
Ladislaus v. Wagner, Die Bierbrauerei etc. Weimar 1870.
H. Creuzburg, Die Theorie und Praxis der Bierbrauerei. Weimar 1866.
Heiss, Die Bierbrauerei, neu bearbeitet von Griessmayer 1874.
Schneider, Die Mälzerei. Leipzig bei Spamer 1874.
Derselbe, Neubearbeitung von Habich's Schule der Bierbrauerei.
G. Noback, Bierproduction von Oesterreich-Ungarn. Prag 1872.
C. Lintner, Mittheilungen über die ins Braufach einschlägigen Ausstellungsobjecte der Wiener Weltausstellung. München 1873.
Dr. J. Hanamann, Die Fortschritte im Brauwesen auf den Fürstlich Schwarzenberg'schen Gütern in Böhmen. Leitmeritz 1873.
Graesse, Bierstudien. Dresden 1873.
G. Noback, Officieller Ausstellungsbericht. Wien 1874.
N. Galland, Faits et observations sur la brasserie. Paris 1874.
O. Wendt, Die Bierbrauerei in ihren neuesten Fortschritten, 1868.
Franz Fassbender, Die Anlage von Bierbrauereien etc. Leipzig 1872.
Derselbe, Catechismus des praktischen Brauwesens. Wien.
Carl Tietz, Ueber den Bau und Einrichtungvon Bierbrauereien. Wien 1872.
Anton Belohoubek über denselben Gegenstand. Prag 1875.

Ausserdem enthalten die neuen Auflagen der chemisch-technologischen Werke von Muspratt (Stohmann), Payen (Stohmann), Knapp, Rud. Wagner ausführliche Mittheilungen in Specialabschnitten über die Brauerei.

Unter der Presse befinden sich: Otto-Birnbaum's landwirthschaftliche Gewerbe. Erster Theil: Die Bierbrauerei von Prof. Dr. C. Lintner und Dr. G. Holzner, „Die Attenuation für Zymotechniker und höhere Lehranstalten". Freising 1875.

2. Zeitschriften:

Der Bierbrauer. Leipzig.
Der bayerische Bierbrauer. München.
Allgemeine Zeitschrift für Bierbrauerei und Malzfabrikation. Wien.
Der schwäbische Bierbrauer. Waldsee (Württemberg).
Der böhmische Bierbrauer (deutsch). Prag.
Kvas (derselbe in böhmischer Sprache). Prag.
Der amerikanische Bierbrauer. Newyork.
The american Brewer (derselbe in englischer Sprache). Newyork.
The Brewers Journal. London.
The Brewers Guardian. London.
The Brewers Gazette. Newyork.

Journal des brasseurs. Lille.
Le brasseur. Sedan.
Le Moniteur de la brasserie. Brüssel.
Revue des bières, des vins etc. Brüssel.
Mittheilungen für das deutsche Hopfen-, Malz- und Braugeschäft. Trier
Allgemeine Hopfenzeitung. Nürnberg.
Saazer Hopfenzeitung. Saaz.
Elsässische Hopfen- und Brauerzeitung. Hagenau.
Mittheilungen für Brauereibesitzer und Malzfabrikanten von C. Michel Augsburg.

Die Grösse der Bierproduction und das Verhältniss pr. Kopf der Bevölkerung ist aus folgender Tabelle, welche sich auf das Jahr 1872 bezieht, zu ersehen [1]).

Staaten	Bevölkerung	Bier-production in Litern	Liter pr. Kopf.
	Mill.	Mill.	
Oesterreich-Ungarn	35·6	1221·2	34·5
Preussen	24·7	972·2	39·5
Sachsen	2·5	154·5	60·5
Bayern	4·2	920·7	219·0
Württemberg	1·8	280·1	154·0
Baden	1·4	41·9	56·0
Andere deutsche Staaten	4·1	200·3	48·5
Elsass-Lothringen	1·6	83·6	51·0
Grossbritannien und Irland	30·8	3568·2	118·0
Belgien	4·8	700·0	145·0
Frankreich	36·1	700·0	19·5
Niederlande	3·6	135·6	37·0
Schweden und Norwegen	{ 4·1 / 1·7	{ 52·0 / 25·3	{ 14·5 / 12·5
Russland	63·6	974·0	14·0
Nordamerika	38·6	998·2	26·0

Die Auszeichnungen für Bier auf der Wiener Weltausstellung sind unter Gruppe IV, „Nahrungs- und Genussmittel als Erzeugnisse der Industrie", vermerkt.

[1]) Ausstellungsbericht, Bier und Malz von Gustav Noback.

Anhang.

Die im Folgenden gebrauchten Bezeichnungen, welche im Wesentlichen mit den auf S. 378 und 379 angewendeten übereinstimmen, sind:

s = dem Volumgew. des entkohlensäuerten Bieres (auf S. 379 oben ist dasselbe mit Sf bezeichnet);

ε = dem Extracte in Gewichtsprocenten des Bieres;

σ = dem Volumgew. des Extracts;

$W = 100 - \varepsilon$ = dem in dem Biere enthaltenen Weingeist in Gewichtsprocenten des Bieres;

A = dem im Biere enthaltenen Alkohol in Gewichtsprocenten des Bieres;

Sd = dem Volumgew. des gesammten im Biere enthaltenen Weingeistes, mithin des seines ganzen Extractgehaltes beraubten Bieres;

P = dem im Weingeist von Volumgew. Sd enthaltenen Alkohol in Gewichtsprocenten des Weingeistes;

s_1 = dem Volumgew. des entgeisteten und dann wieder auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Bieres (auf S. 379 oben mit $S\varepsilon_1$ bezeichnet);

ε_1 = dem in dieser Flüssigkeit enthaltenen Extracte in Gewichtsprocenten derselben;

$W_1 = 100 - \varepsilon_1$ = dem in eben derselben Flüssigkeit enthaltenen Wasser und zwar wiederum in Gewichtsprocenten derselben;

S = dem Volumgew. des entgeisteten und dann wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebrachten Bieres.

I.

Bestimmung des Extract- und Alkoholgehaltes des Bieres ohne Anwendung der Wage.

In der Volumeinheit des Bieres sind

$\frac{\varepsilon s}{100}$ Gewichtseinheiten Extract und

$\frac{W s}{100}$ Gewichtseinheiten Weingeist

enthalten. Das Volumen dieses Gewichtes Weingeist ist daher

$$\frac{W s}{100\ Sd}.$$

Dieses Volumen Weingeist wird bei dem ersten Verfahren vollständig durch Wasser ersetzt und die Volumeinheit der so gewonnenen

Flüssigkeit enthält daher $\frac{Ws}{100\,Sd}$ Volumeinheiten und mithin auch Gewichtseinheiten Wasser. Sie besteht also aus

$\frac{\varepsilon s}{100}$ Gewichtseinheiten Extract und

$\frac{Ws}{100\,Sd}$ Gewichtseinheiten Wasser.

Andererseits besteht die Volumeinheit eben dieser Flüssigkeit, da die in ihr enthaltenen Extractprocente ε_1 sind und ihr Volumgewicht $= s_1$ ist, aus

$\frac{\varepsilon_1 s_1}{100}$ Gewichtseinheiten Extract und

$\frac{W_1 s_1}{100}$ Gewichtseinheiten Wasser,

ganz analog den Ausdrücken, welche oben für die in der Volumeinheit Bier enthaltenen Gewichtseinheiten Extract und Weingeist angegeben sind.

Aus der Vergleichung der beiden für die Gewichtseinheiten Extract erhaltenen Ausdrücke folgt

(1) $$\varepsilon s = \varepsilon_1 s_1,$$

aus der Vergleichung der beiden für die Gewichtseinheiten Wasser erlangten Werthe

(2) $$\frac{Ws}{Sd} = W_1 s_1.$$

In 100 Gewichtsthln. Bier sind vermöge der oben eingeführten Bezeichnungen:

W Gewichtsthle. Weingeist vom Volumgew. *Sd* und hierin

A Gewichtsthle. Alkohol enthalten. Da nun

P den in diesem Weingeist enthaltenen Alkohol in Gewichtsprocenten bedeutet, so findet die Gleichung statt:

(3) $$A = \frac{PW}{100}.$$

Dividirt man die Gleichung (1) durch s, so erhält man zur Bestimmung von ε die Formel

(4) $$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 s_1}{s}.$$

Führt man in die Gleichung (2) den Werth von s_1 ein, welcher sich aus der Gleichung (1) ergiebt, so kommt

$$\frac{Ws}{Sd} = \frac{W_1 s \varepsilon}{\varepsilon_1},$$

und wenn man diese Gleichung auf beiden Seiten mit *Sd* multiplicirt und durch $100\,\varepsilon s$ dividirt,

$$\frac{W}{100\,\varepsilon} = \frac{W_1}{100\,\varepsilon_1}\,Sd.$$

Werden hierin an Stelle von W und W_1 ihre bezüglichen Werthe (100 — ε), (100 — ε_1) eingeführt, so erhält man die Gleichung:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{100} = \left(\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{100}\right) Sd$$

und also folgende Bestimmung des Volumgew. Sd

$$Sd = \frac{\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{100}}{\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{100}}. \tag{5}$$

Ersetzt man aber in der Gleichung (3) den Werth von W durch 100 — ε, so kommt

$$A = P\left(1 - \frac{\varepsilon}{100}\right). \tag{6}$$

Nach vorstehenden Entwickelungen hat man daher folgendes Verfahren zur Ermittelung des Extract- und Alkoholgehaltes A zu beobachten:

1) man bestimmt mittelst des Aräometers
 a) das Volumgew. des Bieres s,
 b) das Volumgew. des entgeisteten und dann wieder auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Bieres s_1;
2) man ermittelt aus Balling's Tabellen den zu s_1 gehörigen Werth von ε_1 (vergl. S. 379);
3) man berechnet alsdann den Werth von ε aus der Formel (4);
4) demnächst wird das Volumgew. Sd mit Hülfe der Gleichung (5) aus den nunmehr bekannten Werthen von ε und ε_1 bestimmt;
5) man ermittelt aus Fownes' Tabelle den zu Sd gehörigen Werth von P;
6) endlich berechnet man nunmehr den Werth von A aus der Gleichung (6).

II.

Bestimmung des Alkoholgehaltes des Bieres mit Benutzung der Wage.

In der Gewichtseinheit des Bieres sind

$$\frac{\varepsilon}{100\,\sigma} \text{ Volumeinheiten Extract und}$$

$$\frac{W}{100\,Sd} \text{ Volumeinheiten Weingeist}$$

enthalten. Also ist das Volum der Gewichtseinheit Bier durch die Summe

$$\frac{\varepsilon}{100\,\sigma} + \frac{W}{100\,Sd}$$

gegeben. Das Volum der Gewichtseinheit Bier ist aber 1 dividirt

durch das Volumgew. des Bieres, also $\frac{1}{s}$, und folglich hat man die Gleichung:

$$\frac{1}{s} = \frac{\varepsilon}{100\ \sigma} + \frac{W}{100\ Sd}. \tag{7}$$

In der Gewichtseinheit des entgeisteten und dann wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebrachten Bieres sind die $\frac{W}{100}$ Gewichtseinheiten Weingeist durch ebensoviele Gewichtseinheiten Wasser ersetzt, also sind

$\frac{\varepsilon}{100\ \sigma}$ Volumeinheiten Extract und

$\frac{W}{100}$ Volumeinheiten Wasser

darin enthalten. Das Volum der Gewichtseinheit dieser Flüssigkeit ist daher gleich

$$\frac{\varepsilon}{100\ \sigma} + \frac{W}{100},$$

und andererseits gleich 1 dividirt durch das Volumgew. derselben, d. h. gleich $\frac{1}{S}$. Hieraus resultirt die Gleichung:

$$\frac{1}{S} = \frac{\varepsilon}{100\ \sigma} + \frac{W}{100}. \tag{8}$$

Wenn man die Gleichung (7) auf beiden Seiten mit $\frac{100\ s}{W}$ multiplicirt, so kommt

$$\frac{100}{W} = \left(\frac{\varepsilon}{W\ \sigma} + \frac{1}{Sd}\right) s. \tag{7a}$$

Ebenso kommt, wenn man die Gleichung (8) mit $\frac{100\ S}{W}$ multiplicirt:

$$\frac{100}{W} = \left(\frac{\varepsilon}{W\ \sigma} + 1\right) S, \tag{8a}$$

und es ist daher

$$\left(\frac{\varepsilon}{W\ \sigma} + \frac{1}{Sd}\right) s = \left(\frac{\varepsilon}{W\ \sigma} + 1\right) S.$$

Multiplicirt man auf beiden Seiten mit $\frac{Sd}{S}$, so resultirt die Gleichung:

$$\left(\frac{\varepsilon\ Sd}{W\ \sigma} + 1\right) \frac{s}{S} = \frac{\varepsilon\ Sd}{W\ \sigma} + S$$

oder bei Auflösung der Klammern links

$$\frac{s}{S} + \frac{s}{S} \cdot \frac{\varepsilon}{W \sigma} \cdot Sd = \frac{\varepsilon}{W \sigma} \cdot Sd + Sd.$$

Schafft man hierin das zweite Glied rechts auf die linke Seite und das zweite Glied links auf die rechte Seite, so erhält man die Formel

$$(9) \qquad \frac{s}{S} - Sd = Sd \left(1 - \frac{s}{S}\right) \frac{\varepsilon}{W \sigma}.$$

Der Werth des Ausdrucks auf der rechten Seite dieser Formel ist sehr gering, und wird in der Regel kaum $\frac{1}{2000}$ erreichen; denn der Werth von Sd liegt nur wenig unter der Einheit, ebenso der Werth des Bruches $\frac{s}{S}$, so dass der Factor $1 - \frac{s}{S}$ nur einen sehr kleinen Werth erhält, in dem oben S. 380 ausgeführten speciellen Fall z. B. nur etwa 0·004. Der dritte Factor endlich auf der rechten Seite der Formel (9), nämlich der Bruch $\frac{\varepsilon}{W \sigma}$ oder was dasselbe ist

$$\frac{\varepsilon}{(100 - \varepsilon)\, \sigma}$$

erreicht, da ε stets unter 9 liegt, kaum den Werth von 0·1. Es ist daher

$$(9a) \qquad \frac{s}{S} - Sd \text{ annäherungsweise} = 0$$

oder

$$(10) \qquad Sd \text{ annäherungsweise} = \frac{s}{S}.$$

Man findet also das mit Sd bezeichnete Volumgew. des gesammten im Biere enthaltenen Weingeistes, d. h. des seines ganzen Extractgehaltes beraubten Bieres, indem man das Volumgew. des Bieres durch dasjenige des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebrachten Bieres dividirt. Der auf diese Weise erhaltene Werth von Sd ist zwar nicht vollständig genau, kann aber nur mit einem äusserst geringen Fehler behaftet sein.

Setzt man den aus der Gleichung (8) resultirenden Werth von $\frac{W}{100}$, nämlich

$$\frac{1}{S} - \frac{\varepsilon}{100\, \sigma},$$

in die Gleichung (3) ein, so kommt

$$A = P \left(\frac{1}{S} - \frac{\varepsilon}{100\, \sigma}\right)$$

und, wenn man hierin auf der rechten Seite den vergleichsweise kleinen (weil unter $\frac{1}{10}$ liegenden) Werth von $\frac{\varepsilon}{100\,\sigma}$ vernachlässigt:

$$(11) \qquad A \text{ annäherungsweise} = \frac{P}{S},$$

wodurch schliesslich die auf S. 379 erwähnte Formel begründet ist. P bedeutet dann den nach Fownes' Tabelle zu Sd gehörigen Werth, und man hat also, um den Alkoholgehalt mit einer gewissen Annäherung zu berechnen:

1) die mit s und S bezeichneten Volumgew. zu ermitteln;
2) aus Fownes' Tabelle den zu Sd, oder was nach Formel (10) annähernd dasselbe ist, $\frac{s}{S}$ gehörigen Werth von P zu entnehmen;
3) diesen Werth durch S zu dividiren.

A. W. H.

Essigsäure.

Von

Dr. Gustav Krämer,

in Berlin.

Die Erzeugung der Essigsäure, eines der ältesten Producte, welches die Industrie dem Gebiete der organischen Chemie entlehnt, hat in dem letzten Jahrzehend kaum eine wesentliche Aenderung erfahren. Noch immer ist es die Umwandlung alkoholischer Flüssigkeiten durch Oxydation, oder die trockene Destillation des Holzes, welche uns ausschliesslich Essig resp. Essigsäure liefern. Nur an Umfang hat die Fabrikation davon erheblich zugenommen, und es ist dies ganz besonders dem Aufschwung zu danken, den verschiedene Industriezweige, welche Essigsäure oder deren Salze in ihrem Betriebe verwerthen, in den letzten Jahren genommen haben.

In den Kattundruckereien, wo sicherlich die relativ grössten Mengen Essigsäure verbraucht werden (ich erinnere nur an die Thonerde- und Eisenbeizen) hat die Einführung des künstlichen Alizarins neuen Anlass für den Essigsäureconsum gegeben. Man pflegt der Farbmasse Eisessig oder starke Essigsäure hinzuzusetzen, um den Farbstoff bis zum schliesslich erfolgenden Dämpfen der „Waare" in Lösung zu erhalten.

Mannigfaltig ist auch die Verwendung der Säure und ihrer Salze in der Anilinfarbenfabrikation. Bei der Darstellung von Phenylblau setzt man der Schmelze essigsaures Natron zu, der Unhaltbarkeit des Methylgrüns in neutralen Lösungen wird durch Ansäuerung derselben mittelst Essigsäure vorgebeugt, endlich erreicht man die Oxydation des Methylanilins zu Violett in ökonomischer Weise nur mit einem Zusatz von Eisessig resp. Essigsäure, welche in diesem Falle das allzugrosse Verdampfen des Methylanilins hindert.

Auch in der Färberei bilden die Essigsäure und ihre Salze einen täglichen Verbrauchsartikel. In den vielen Fällen, wo die Farbflotten sauer gehalten werden müssen, oder durch ihre Bereitungsweise sauer

sind, tauscht man die etwa vorhandene Mineralsäure zur Verhütung des Mürbewerdens der „Waare“ durch Zusatz von essigsaurem Natron gegen Essigsäure aus.

Nicht unbedeutend sind ferner die von der Pharmacie und Photographie gebrauchten Mengen, dem Chemiker aber ist die Essigsäure ein unentbehrliches Hilfsmittel in einer grossen Anzahl von Operationen, namentlich der analytischen Chemie. Seitdem das ausgezeichnete Lösungsvermögen derselben für Kohlenwasserstoffe erkannt worden ist, hat sich ihre Anwendung bei der Ausführung von Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie und in den Industrien, welche sich auf diese Untersuchungen gründen, wesentlich gesteigert. Es basirt z. B. die sehr wichtige Bestimmung des Anthracengehalts im käuflichen Anthracen auf die Oxydation des Kohlenwasserstoffs in eisessigsaurer Lösung zu Anthrachinon.

Berücksichtigt man endlich noch den durch die steigende Wohlhabenheit immer grösser werdenden Consum von Essig für Speisezwecke, so begreift es sich, weshalb die Fabrikation aller mit Essigsäure zusammen hängenden Artikel die grosse Ausdehnung gewonnen hat, welche in dem letzten Jahrzehend zur Geltung gekommen ist. In der That nehmen die diesem Industriezweige angehörenden Fabriken mit jedem Tage an Umfang und Bedeutung zu. Aus den winzigen, schlecht ventilirten, wenig sauberen Essigstuben rein empirisch arbeitender Kleinindustrieller sind in grossartigem Maassstabe betriebene, mit allen Hilfsmitteln der Wissenschaft und der Technik ausgestattete Essigfabriken geworden; die mit ein oder zwei Retorten arbeitenden, weit verstreuten Holzschwelereien haben mächtigen Etablissements weichen müssen, welche täglich ganze Waldungen ihren zahlreichen Retorten zuführen, mit den daraus gewonnenen Holzkohlen ihre Hohöfen unterhaltend, und mit dem Holzessig und Holzgeist eine grosse Zahl der oben erwähnten Fabriken versorgend.

Es ist hier wohl der Ort, die Frage aufzuwerfen, ob der Gewinnungsprocess von Essigsäure aus dem Holzessig auf die Dauer dem aus Spiritusessig hinsichtlich der Rentabilität Stand halten wird.

Verfolgt man die einfache Spaltung des Stärke- resp. des Zuckermoleculs in Alkohol und Kohlensäure und die fast theoretisch sich vollziehende Oxydation des Alkohols zu Essig auf den Essigbildern, so kann man sich fragen, weshalb man das dieselbe erzeugende Kraft in Anspruch nehmende Cellulosemolecul im Holz einem so complexen Process unterwirft, wie es die trockene Destillation ist, bei welcher der bei Weitem überwiegende Theil des Kohlenstoffs in Form von Kohle oder schlecht verwerthbarem Theer abgeschieden wird. Allerdings ist die Cellulose billiger als der Zucker, und ist die Gewinnung des Holzessigs in fast allen Fällen Nebenzweck, während die Kohle und neuerdings der Holzgeist die Producte sind, auf welche man es besonders abgesehen

hat. Immerhin bildet aber die Ausbeute an Holzessig bei der Rentabilitätsberechnung einen sehr erheblichen Factor, und wenn erst einmal der für solche Zwecke vorhandene Holzvorrath gelichtet ist, wenn namentlich auch die ungerechtfertigte Belastung der Essigsäurefabrikation mit der Spiritussteuer aufhört, so ist nicht zu bezweifeln, dass die aus Alkohol gewonnene Essigsäure den Vorrang behalten wird. Denn hinsichtlich der Qualität ist dieselbe entschieden der aus Holzessigsäure weit überlegen. Während in der letzteren die ganze Reihe homologer Fettsäuren bis zur Capronsäure aufwärts enthalten ist, darf man das Oxydationsproduct selbst Fuselöl haltigen Alkohols als nahezu reine verdünnte Essigsäure betrachten. Reiner Isobutylalkohol z. B. geht nach des Verfassers eigenen Versuchen durch einen Essigbilder unverändert durch, die Oxydation des Amylalkohols aber ist danach ausgeschlossen, da derselbe im Wasser überhaupt nicht ausreichend löslich ist, um eine für solche Versuche brauchbare Mischung zu geben. Es darf also z. B. die kürzlich von O. Ficinus [1]) ausgehende, sich auf diesem Gebiete bewegende Publication, als auf unrichtigen Beobachtungen fussend angesehen werden.

Da die Gewinnung des Holzessigs in dem Artikel über „Holzdestillation" einer eingehenden Behandlung vorbehalten ist, so haben wir an dieser Stelle nur noch die Spiritusessigfabrikation einer kurzen Betrachtung zu unterziehen.

Die von dem letzten Jahrzehend gebrachten Vorschläge und Verbesserungen auf diesem Gebiete sind kaum nennenswerther Art, und haben der Praxis nur wenig greifbare Vortheile geboten. Wie bekannt, ist der Essigbildungsprocess, die sogenannte Essiggährung, noch immer Gegenstand einer lebhaften Controverse. Noch immer fehlt es dem Ausspruche Pasteur's, der wohl kurz dahin zusammengefasst werden darf, dass die Essigbildung ein Gährungsprocess sei, und von dem Pilz *Mycoderma Aceti* bewirkt werde, ebensowenig an Anhängern als der Ansicht Liebig's, welche er in seiner berühmten Abhandlung [2]) „Ueber die Gährung und Quelle der Muskelkraft" vertreten hat, dass die Umwandlung des Alkohols in Essig nichts als ein einfacher Oxydationsprocess sei, an Vertretern. Je nach dem Standpunkt der Betreffenden sind denn auch die Vorschläge verschiedene.

Artus [3]) will in die Essigbilder Holzkohle, die mit Platinchloridlösung getränkt und dann geglüht ist, einführen. Singer hat einen neuen Essiggenerator construirt, der von Reimann [4]) beschrieben worden ist. Was davon zu halten ist, zeigen die Einwürfe von Thiel [5]), der nachweist, dass der Apparat trotz Patentirung in ver-

[1]) Ficinus, Centralbl. 1873, 674. [2]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. CLIII, 137. [3]) Artus, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 158. [4]) Reimann, Dingl. pol. J. CXC, 314. [5]) Thiel, Hess. Gewerbebl. 1870, 161; Wagn. Jahresber. 1870, 504.

schiedenen Ländern seiner Construction nach gar nicht im Stande ist, die in Aussicht gestellten Erfolge zu erzielen. Weder die Zufuhr der Luft, noch die der Luft gebotene Oberfläche des Essigguts seien genügend, ein solches Quantum Alkohol, wie von dem Erfinder angegeben, zu oxydiren. Bei einer genaueren Betrachtung dieser Construction kommt man in der That zu dem Schluss, dass Singer nie mit seinem Essigbilder praktisch gearbeitet hat, oder dass seine Berechnung des in einer gegebenen Zeit oxydirten Essigguts auf völlig falschen Voraussetzungen beruht.

Zu den Neuerungen, die von dem Liebig'schen Standpunkte aus weiter vorgeschlagen worden sind, gehört auch noch, wenn wir von Widemann's [1]) Vorschlag, die Oxydation mittelst Ozon zu bewerkstelligen, ganz absehen, das von Nedle und Duyk [2]) patentirte Verfahren, gegohrene Rübenauszüge mittelst Einpressen und Durchschlagen von Luft zu Essig zu oxydiren.

Ein Anhänger von Pasteur endlich, Breton Laugier [3]), hat das in Frankreich übliche Verfahren der Weinessigbereitung dahin modificirt, dass auf die Oberfläche von in offenen ca. 125 l fassenden Bottichen befindlichem Wein Essigpilzzellen ausgesäet werden, wodurch ein erheblich schnelleres Arbeiten erzielt wird.

Man sieht, was uns das letzte Jahrzehend an Verbesserungen gebracht hat, ist kaum aus dem Rahmen des Versuches herausgetreten, und Essigfabrikanten, die sich im Uebrigen eines guten Erfolges bewusst sind, werden sich von derartigen Vorschlägen nicht leicht bestimmen lassen, Veränderungen in ihrem Betriebe vorzunehmen. Ein gut construirter Essiggenerator, wie ihn Schützenbach vorgeschlagen hat, nur unwesentlich modificirt, leistet Ausserordentliches. Mit der Vorstellung, dass die Ueberführung von Alkohol in Essig nichts als eine Oxydation ist, gelangt man sehr bald zur Erkenntniss derjenigen Punkte, in denen das gebräuchliche Verfahren noch gewisser Verbesserungen bedürftig ist.

Zu einem vortheilhaften Betriebe gehören:

1. Gleichmässige möglichst feine Vertheilung des Essigguts bei ausreichender weder zu grosser noch zu geringer Luftzufuhr.

2. Feststellung des für einen bestimmten Generator nöthigen Quantums Essiggut bei einer gegebenen Aussentemperatur.

3. Abhaltung jedes das Essiggut verunreinigenden resp. trübenden Zusatzes, soweit möglich auch Reinhaltung des in Anwendung kommenden Alkohols.

Was den ersten Punkt anlangt, so hat man zu berücksichtigen, dass mit dem Ueberführen des Alkohols in Essig keineswegs die Oxyda-

1) Widemann, Dingl. pol. J. CCV, 577. 2) Nedle u. Duyk, Dingl. pol. J. CLXXXII, 488. 3) Breton Laugier, Dingl. pol. J. CCI, 67.

tion aufhört, sondern dass bei grossem Ueberschuss von Luft und hoher Temperatur, wie sie in einem solchen Falle gewöhnlich in den Bildern eintritt, die Essigsäure weiter zu Kohlensäure oxydirt wird, ganz abgesehen davon, dass die höhere Temperatur zugleich eine grössere Verdunstung bedingt. Da für das Essiggut unzureichende Luftmengen selbstverständlich weniger Essig geben, ja nach Pfund [1]) erhebliche Mengen von Aldehyd liefern, so ist vor Allem eine genaue Regelung der zutretenden Luftmengen erforderlich, und zwar, wie sich dies von selbst versteht, eine den äusseren Einflüssen Rechnung tragende. Man erreicht dies am sichersten, wenn man die verbrauchte Luft durch einen mit Regulirvorrichtung versehenen Canal mittelst eines gut ziehenden Schornsteins, etwa eines Dampfkesselschornsteins, oder, wo dies angeht mittelst eines Ventilators wegnimmt. Das gewöhnliche, weitaus gebräuchlichere Verfahren ist: die Luft von unten in den Generator einzuführen, so dass also Essiggut und Luft in entgegengesetzter Richtung auf einander treffen. Die Luft tritt in diesem Falle durch verstellbare Oeffnungen ein und wird oben beim Austritt von einem rohrartigen Aufsatz nach dem Schornstein geführt.

Nach dem Vorgange der schon von Liebig in seiner oben citirten Abhandlung rühmlichst erwähnten Essigfabrik von Riemerschmidt führt man auch wohl die Luft von oben in die Generatoren und zieht die verbrauchte Luft unten mittelst eines gut ziehenden Schornsteins ab. Der Vortheil dieser letzteren Methode liegt auf der Hand. Essiggut und Luft fallen mit einander, die austretende Luft ist mit fertigem Essig in Berührung und kann also nur von diesem mitführen, wogegen bei dem alten Verfahren die verbrauchte Luft auf frisches Essiggut trifft und sich also mit dem weit flüchtigern Alkohol beladen kann und in der That auch belädt.

Da die abziehende Luft, wie wir noch sehen werden, die eigentlich unvermeidliche Quelle des Verlustes, der bei der Essiggährung überhaupt stattfindet, bildet, so ist es klar, dass in dem letzteren Falle dieser Verlust ein grösserer sein muss. Es kommt noch hinzu, dass der Luftzug schwerer regulirbar ist, wenn die Luft oben abgeführt wird, insofern in diesem Falle die Verbindung mit dem Schornstein aus leicht begreiflichen Gründen keine absolut dichte sein kann. Der dem neuen Verfahren zu machende Vorwurf, dass, wenn unverbrauchtes Essiggut in die unteren Schichten des Bilders gelangt, dasselbe nicht mit reiner zur Oxydation ausreichend sauerstoffhaltigen Luft in Berührung ist, darf als nicht stichhaltig angesehen werden, da die Luft niemals ganz entsauerstofft ist, wenn sie aus dem Bilder tritt, sondern noch immer, soweit darüber etwas bekannt geworden, ca. 10 p.C. Sauerstoff zurückhält. Der einzige Uebelstand bei dem Verfahren ist localer Natur. Gewöhnlich

[1]) Pfund, Dingl. pol. J. CCXI, 280 und 367.

steht den Essigfabriken keine constante Zugquelle zur Verfügung. Man ist auf Thon- oder Glasrohr-Schornsteine angewiesen, die bei den geringsten atmosphärischen Einflüssen zu functioniren aufhören, da die Temperaturdifferenz, oft auch die Länge der beiden Luftschenkel zu gering ist, um die Heberwirkung, also den Zug, zu erhalten.

Das Quantum zugeführter Luft muss also mit der Quantität aufgegebenen Essigguts in einem bestimmten Verhältnisse stehen und da die Menge abhängig ist von der Grösse der Oberfläche, die der Bilder dem Essiggut geben kann, so werden die Oeffnungen, durch welche die Luft ein- resp. austritt, dem Bilder und natürlich auch der wechselnden Temperatur der äusseren Atmosphäre anzupassen sein. Da die Luft continuirlich zuströmt, so muss auf die möglichst gleichmässige Vertheilung des Essigguts die grösste Aufmerksamkeit verwendet werden. Man erreicht dies am besten, wenn der Zufluss etwa dem bei den Gay-Lussac'-chen Cokethürmen gebräuchlichen angepasst wird. Eine sich in der von mir geleiteten Fabrik sehr bewährende Vorrichtung, die ihrer Hauptsache nach übrigens auch schon von Pfund in der oben citirten Abhandlung angegeben wird, ist folgende: Das Reservoir, welches das Essiggut für 24 Stunden aufnimmt, speist durch ein mit Kautschukschlauch und stellbarer Klemme versehenes Glasrohr ein sogenanntes Heberfässchen, dessen Ausfluss intermittirend ein Segner'sches Wasserrad in Bewegung setzt. Dieses verbreitet aus zahlreichen Oeffnungen das Essiggut über einen durchlochten Boden, der auf seiner dem Innern des Bilders zugekehrten Seite nach unten stehende Holzstifte trägt. Man erzielt mit dieser Vorrichtung eine ausserordentlich regelmässige Vertheilung, welche es ermöglicht, sehr bald die Maximalleistung eines Bilders zu bestimmen.

Das Quantum des aufzugebenden Essigguts richtet sich unter Voraussetzung im Uebrigen gleichbleibender Verhältnisse nach dem Cubikraum, den das Füllmaterial einnimmt, und dessen vertheilender Oberfläche, sowie nach der Stärke des Essigguts. Es ist nämlich durchaus nicht gleichgiltig, welchen Procentgehalt an Essigsäure man erzielen will. Da ein Gehalt von 10 p. C. ungefähr die erreichbare Maximalgrenze vorstellt, und andererseits mit Vortheil nicht schwächer als mit etwa 5procentigem Essig gearbeitet werden kann, so darf man annehmen, dass circa 6 bis 8 p. C. am leichtesten erzielt werden, stärkerer Essig aber immer nur durch relativ langsameres Arbeiten oder aber mit grösseren Verlusten an Alkohol zu erhalten ist. Hierbei ist zu berücksichtigen dass, soll der durch die Verdunstung herbeigeführte unvermeidliche Verlust nicht die Vortheile eines stärkeren Betriebes aufwägen, es vortheilhaft ist, die Temperatur im Innern des Bilders nicht über ein gewisses Maximum steigen zu lassen. Dieses liegt in den Bildern mit fallender Luft etwa bei 36 bis 40° C. Es ergiebt sich aus dem Gesagten der einfache Satz, dass die Maximalleistung eines Bilders sich

zugleich nach der herrschenden Aussentemperatur richtet. In der verhältnissmässig günstigsten Jahreszeit, Frühjahr und Herbst, wird etwa ein Cubikmeter guter aufgerollter Buchenspähne 200 bis 250 Literprocent pro 24 Stunden aufzuarbeiten im Stande sein. Es ist begreiflich, dass je nach den klimatischen Verhältnissen, der Methode des Arbeitens etc. etc. diese Zahlen wesentlich modificirt werden können. Aufgabe einer rationell betriebenen Essigfabrikation wird es immer bleiben, diese Zahlen festzustellen und sich mit dem Betriebe innerhalb derselben zu halten. Was die Grösse der Bilder anlangt, so wird man im Allgemeinen den mehrere Cubikmeter fassenden Bildern den Vorzug geben müssen, da sie den Einflüssen der wechselnden Aussentemperatur weniger unterworfen sind. Dass sie andererseits einen aufmerksameren Betrieb fordern und namentlich vor zu grosser Erhitzung im Innern zu bewahren sind, da sich derselben sehr viel schwerer steuern lässt, wird nicht weiter auffallen. Es wird der Satz gelten, dass für den Grossbetrieb, der mit mechanischen Hilfsmitteln reichlich ausgestattet ist, grosse Bilder von circa 3 m Höhe und 1·5 m Breite den Vorzug verdienen, während für die Bedürfnisse einer gewöhnlichen Essigstube circa 2 m hohe und 1 m weite Bilder am bequemsten zu behandeln sind.

Was die Reinheit des Essigguts anlangt, so ist einzusehen, dass mechanische Verunreinigungen schon um deswegen schädlich wirken müssen, als sie einen geregelten Zufluss des Essigguts ganz erheblich erschweren. Abgesehen von solchen zufälligen Verunreinigungen, die aus Unachtsamkeit in das Essiggut gelangen, ist es ganz besonders noch das mit dem Betriebe verbundene Auftreten der sogenannten Essigfliegen, welches eine Reinhaltung des Essigguts schwierig macht. Man hat daher darauf zu achten, der Vermehrung dieser Insecten energisch entgegenzutreten, und erreicht dies am leichtesten durch Abhaltung des Sonnenlichts und theilweise auch des Tageslichts.

Weiter sind auch Zusätze zu dem zu oxydirenden Alkohol soweit thunlich zu beschränken. Wenn auch die mit zuckerhaltigem Essiggut — hierher gehören Bierwürzen, Malzauszüge etc. — betriebenen Bilder plötzlich eintretenden Witterungsveränderungen erfahrungsmässig besser widerstehen, so sind solche Zusätze überall da nicht rathsam, wo nicht die Steuergesetzgebung, wie beispielsweise in England, die Anwendung von Alkohol als solchen ganz erheblich belastet. Mit verdünntem Alkohol, der seinerseits mit ca. 20 p. C. gewöhnlichen Essigsprits angesäuert ist, werden die Bilder immer am leichtesten in Ordnung zu halten sein.

Auch auf die den Alkohol selbst begleitenden Beimengungen ist ein Augenmerk zu richten. Nach darüber angestellten schon oben angedeuteten Versuchen werden die höheren Homologen des Aethylalkohols vom Butylalkohol an nicht oxydirt, wenigstens nicht in nachweisbaren Mengen. Man wird also gut thun, vorzugsweise fusel-

freien Alkohol anzuwenden, da der Ertrag an Säure sich nur nach dem Gehalt an Aethylalkohol nicht nach dem von dem Alkoholometer angezeigten Alkoholgraden richtet. Das Vorkommen von Aldehyd im Alkohol ist ganz besonders nachtheilig; grössere Mengen vermögen die Oxydation völlig aufzuheben. Diese eigentlich auffallende Thatsache ist mit der Angabe Pfund's, dass bei ungenügendem Luftzutritt Aldehyd entstehen soll, schwer zu vereinigen. Bei der aus der Abhandlung hervorgehenden trefflichen Beobachtungsgabe des Hrn. Pfund und der Thatsache, dass derselbe so dargestellten Aldehyd zur Wiener Ausstellung gesendet hatte, kann man in die Angabe selbst kein Misstrauen setzen. Dem Verfasser ist es nicht gelungen, Aldehyd mit Sicherheit nachzuweisen und bedarf also diese Frage wohl noch einer erneuten Untersuchung.

Was die Ausbeute anlangt, so ist dieselbe bei gut construirten Generatoren eine sehr befriedigende. Theoretisch würde man aus 1 Mol. Alkohol 1 Mol. Essigsäure zu erwarten haben. Da die Volumgewichte ziemlich genau in gradem Verhältniss der Moleculargewichte des Alkohols und der Essigsäure stehen, nämlich 0·794 : 1·063 = 46 : 60, so kann man für die Praxis einfach rechnen, dass theoretisch 1 Literprocent Alkohol 1 Kiloprocent Essigsäure liefern muss, eine Rechnungsweise, die sich um so mehr empfiehlt, als man gewöhnt ist, den Alkohol nach Literprocenten einzukaufen, die Essigsäure aber nach Kiloprocenten zu verkaufen. Das Verhältniss der wirklichen zur theoretischen Ausbeute wird zunächst durch die Methode selbst herabgedrückt. Berücksichtigt man die enormen Luftmengen, welche mit einer Temperatur von 35 bis 40° C. den Generator verlassen, so wird man nicht fehlgreifen, wenn 3 bis 5 p. C. durch die Verdunstung herbeigeführt, als unvermeidlicher Verlust berechnet werden. Ein gewisser Procentsatz ist auch durch den schwer vermeidlichen Gehalt des Aethylalkohols an höheren Homologen in Anschlag zu bringen. Endlich entzieht sich eine gewisse Menge Alkohol der Oxydation überhaupt.

In einem Essigsprit aus gut arbeitenden Generatoren sind immer mehrere Zehntel Procente Alkohol nachzuweisen, und zwar um so mehr, je stärker der Essig ist. Man muss also wohl auf ca. 10 p. C. der Ausbeute von vornherein verzichten. Was darüber hinaus verloren geht, ist bei gut geleitetem Betriebe unbedeutend. Arbeitet man nicht zu langsam, etwa mit den oben angegebenen Mengen pr. Cubikmeter Füllraum, so werden im Ganzen 14 bis 16 p. C. eingebüsst, bei langsamerem Arbeiten und namentlich, wenn nur schwache 6 bis 7 procentige Essige dargestellt werden, spart man wohl einige Procente daran, so dass als Minimalverlust etwa 12 p. C. angenommen werden kann. Einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Brunquell (Bleiweissfabrik in Ohlau) verdanke ich die Angabe, dass während eines ganzen Jahresbetriebes aus

4 676 674 Literprocent Alkohol,
3 951 694 Kiloprocent Essig

erhalten wurden. Mit Zugrundelegung der oben angeführten Berechnungweise sind also aus 100 Thln. 84·5 Thle. erzielt, und da der Fabrikationsverlust mit in dieser Zahl liegt, so kann dies Ergebniss als ein günstiges bezeichnet werden. In der von mir geleiteten Fabrik werden im Augenblick nach den mir vorliegenden Zahlen von 10 000 Literprocent Alkohol 8 400 Kiloprocent Essigsäure erhalten. Der Verlust steigt ganz enorm, sobald die Essigbilder zu heiss werden, und die Vertheilung eine schlechte ist, überhaupt ein unregelmässiger Betrieb stattfindet. Dreissig und mehr Procent Verlust sind dann nicht selten vorkommende Erscheinungen.

Die grosse Mehrzahl der bestehenden Essigfabriken arbeitet mit einem Durchschnittsverlust von ca. 20 p. C., insofern sie es schwer ermöglichen, bei Sommertemperatur und namentlich bei häufig eintretendem Gewitter einen absolut geregelten Gang einzuhalten und somit die Minimalverlustgrenze zu erreichen.

Der zur Weiterverarbeitung gelangende Spiritusessig besteht aus reiner verdünnter Essigsäure neben geringen Mengen von Alkohol und den sich aus diesem und den Homologen bildenden zusammengesetzten Aethern. Er unterscheidet sich also sehr wesentlich von dem rohen Holzessig, der, wie oben bemerkt, neben den schon schwierig entfernbaren empyreumatischen Substanzen noch die ganze Reihe der homologen Fettsäuren bis zur Capronsäure aufwärts enthält. Dies bedingt denn auch die sehr verschiedenen Aufbereitungsweisen. Der Essig wird einfach mit Kalk, Soda, Potasche u. s. w. neutralisirt und liefert nach dem Verdampfen ohne weitere Schwierigkeiten die entsprechenden fast reinen Salze. Für die Darstellung von Bleizucker, dessen Krystallisationsfähigkeit ungemein leicht durch geringe organische Beimengungen beeinträchtigt wird, destillirt man zuvor den Essig und lässt gleich die heissen Essigdämpfe auf das Bleioxyd einwirken.

Anders liegt die Sache bei dem Holzessig. Hier ist vor Allem das Empyreuma wegzuschaffen und dies ist schwerer als es im ersten Augenblick erscheint. Da viele Holzschwelereien sich mit der Reindarstellung der Essigsäure nicht befassen, so bringen sie den Holzessig nur in eine transportfähige Form. Sie binden die Säure an Kalk, dampfen die Lösungen ein und trocknen das Salz auf eisernen Röstbetten, welche zur Ersparung von Brennmaterial gewöhnlich über den Schornsteinzügen angebracht sind. Es kommt dann das Salz als graue körnige Masse unter dem Namen Weisskalk, dessen Gehalt an Essigsäure circa 60 p. C. beträgt, in den Handel.

Die von Richter[1]) vorgeschlagene Substitution des Baryts für Kalk, welcher Vorschlag darauf fusst, dass das Bariumacetat in der

[1]) Richter, Dingl. pol. J. CLXXXII, 174.

Hitze schwieriger zerstörbar ist, als das Kalksalz, somit eine vollständige Zerstörung des Empyreumas ermöglichen würde, hat meines Wissens keinerlei Eingang in die Praxis gefunden. Diejenigen Holzdestillationen, welche sich mit der Weiterverarbeitung des Holzessigs befassen, nehmen wohl zur Neutralisation gleich Soda an Stelle des Kalks und entfernen den grössten Theil des Empyreumas durch Schmelzen des essigsauren Natrons. Nach erneutem Auslaugen und Krystallisirenlassen erhalten sie dann ein ziemlich reines essigsaures Salz. An einigen Orten wird auch die Kalklösung mit Glaubersalz ausgefällt, doch soll die Ersparniss an Soda durch die Umständlichkeit der Operation reichlich wieder aufgehoben werden.

Für die Gewinnung der Essigsäure zu technischem Gebrauche genügt es das Kalksalz mittelst Salzsäure zu zersetzen und die freie Säure aus gusseisernen Blasen, deren Wandungen durch Chamottebeschlag geschützt sind, abzudestilliren. Für die Erzielung reiner Essigsäure geht man aber gewöhnlich von dem Natronsalz aus, da dieses seiner Krystallisationsfähigkeit wegen am leichtesten rein zu erhalten ist. Bis jetzt sind die lebhaften Bemühungen der Praktiker aus der technischen Essigsäure durch oxydirende Agentien das Empyreuma hinwegzunehmen und direct daraus reine Essigsäure zu erzielen ohne Erfolg geblieben, wenigstens ist ein entsprechendes Verfahren noch nicht in die Oeffentlichkeit gelangt; man ist also noch immer auf die Zersetzung des essigsauren Natrons mit entsprechenden Mengen concentrirter Schwefelsäure angewiesen. Für die Gewinnung verdünnter Essigsäure bis zu 60 p. C. Gehalt bedarf es einfachen Abdestillirens des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure; handelt es sich um die Darstellung von Eisessig, so muss das essigsaure Natron zuvor entwässert und geschmolzen werden. Diese Operation fordert einige Aufmerksamkeit. Die früher gebräuchlichen tiefen Schmelzgefässe haben oft durch Hineinfallen von nicht entwässertem Salz in die am Boden befindlichen geschmolzenen Salzmassen zu ausserordentlich gefährlichen Explosionen geführt. Neuerdings wendet man daher ganz flache Gefässe an und erhitzt von oben. Das geschmolzene Salz enthält immer geringe Mengen von theilweiser Zersetzung herrührendes kohlensaures Natron. Dies im Verein mit dem Umstand, dass die zur Zersetzung verwendete Schwefelsäure niemals reines Monohydrat ist, erklärt die Thatsache, dass die resultirende Eisessigsäure noch immer mehrere Procente Wasser enthält. Um diese zu entfernen, bedarf es wiederholter Rectification, oder auch, wo die klimatischen Verhältnisse es zulassen, wiederholten Ausfrierenlassens, indem man das bekannte Verhalten der Essigsäure bei niederer Temperatur aus Wasser enthaltender Säure wasserfrei auszukrystallisiren benutzt.

Der schon vor ca. dreissig Jahren von W. L. Melsens gemachte Vorschlag, den Eisessig aus dem zweifach essigsauren Kali oder besser

gesagt einer Verbindung von Kaliumacetat mit Essigsäure durch Abdestilliren zu gewinnen, der auch hier und da zur Ausführung gekommen ist, ist für die Praxis nicht von der Bedeutung geworden, welche man zu erwarten berechtigt schien. Die sehr hohe Temperatur, die diese Methode erfordert, verbunden mit der Gefahr, die das Manipuliren mit geschmolzenen und bei zu grosser Hitze zersetzbaren Salzmassen für den Arbeiter mit sich führt, sind einer allgemeinen Anwendung hinderlich gewesen.

Man stellt an eine gute Essigsäure, zumal wenn sie für medicinische oder analytische Zwecke Anwendung finden soll, die Anforderung, dass sie frei von Mineralsäuren und Metallen, dann aber auch frei von empyreumatischen Beimengungen sei. Sie darf also eine Lösung von Kaliumpermanganat selbst nach längerer Zeit nicht entfärben. Soweit diese Forderung sich auf verdünnte Essigsäure, oder auf eine mit gleichen Theilen Wasser vermischte Essigsäure erstreckt, ist sie als vollkommen erfüllbar anzuerkennen. Starke 96 p. C. haltende Essigsäure aber gegen Kaliumpermanganatlösung bei Zutritt von Luft unempfindlich zu machen, ist unmöglich, weil eine solche Säure ein vortreffliches Lösungsmittel für die in der Atmosphäre schwebenden Organismen abgiebt. Man beobachtet deshalb bei einer starken Eisessigsäure immer eine sehr bald eintretende reducirende Wirkung auf das eben genannte Reagens.

Gewöhnlich genügt eine einmalige Rectification über Kaliumbichromat oder noch besser Kaliumpermanganat, um die Säure von entsprechender Reinheit zu erhalten. Die Operation wird am besten in kupfernen Dampfblasen, welche mit Silberkühlern verbunden sind, vorgenommen; auch empfiehlt es sich zum Schutze des Metalls unter Kohlensäureabschluss zu arbeiten.

Die Stärke der in den Handel gelangenden Eisessigsäure wird gewöhnlich durch ihr Lösungsvermögen zu Citronenöl bestimmt. Man unterscheidet eine Säure, die Citronenöl in allen Verhältnissen, und eine solche, die dasselbe in dem Verhältniss bei 1 : 10 löst. Erstere entspricht einem Gehalte von 99 p. C., letztere einem solchen von 95 bis 96 p. C. Monohydrat. Da die Zuverlässigkeit dieser Bestimmung bis zum gewissen Grade durch die Veränderlichkeit des Citronenöls alterirt wird, insofern ein theilweise verharztes Oel weit leichter von Essigsäure gelöst wird, so muss man der bei den dünneren Essigsäuren üblichen Methode, mit Normalnatron den Stärkegehalt festzustellen, ihrer absoluten Genauigkeit wegen den Vorzug geben. Nach den Bestimmungen Rüdorff's [1]) schmilzt eine reine Essigsäure von 100 p. C. bei 16·70, ein geringer Gehalt von Wasser drückt den Schmelzpunkt bedeutend herab, so dass beispielsweise eine Säure von 94 p. C. einen um 8^0 nie-

[1]) Rüdorff, Ber. chem. Ges. 1870, 390.

drigeren Schmelzpunkt hat. Rüdorff gründet auf dies Verhalten eine Gehaltsbestimmungsmethode der hochprocentigen Essigsäure, die aber das in der Praxis gebräuchliche Titrirverfahren schwerlich verdrängen wird.

Die Auszeichnungen für Essigsäure und essigsaure Salze auf der Wiener Weltausstellung sind in den Zusammenstellungen „Chemische Präparate“ und „Pharmaceutische Präparate“ vermerkt.

Organische Säuren.

Von Dr. **Rudolf Biedermann** und Dr. **Oscar Doebner**

in Berlin.

Diejenigen Kohlenstoffverbindungen, welche die Gruppe CO.OH, die Carboxylgruppe, in ihrem Molecul enthalten, bezeichnet man mit dem Namen „organische Säuren". Charakteristisch ist es für diese Körper, dass sie das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe mit Leichtigkeit gegen Metalle oder Alkoholradicale auszutauschen vermögen, um Salze oder zusammengesetzte Aether zu bilden. Diese Eigenschaft theilt mit ihnen in geringerem Maasse eine andere Classe von Körpern, welche sich von den „Phenolen" ableiten, Verbindungen, in denen der Wasserstoff einer nicht mit CO, sondern mit C verbundenen Hydroxylgruppe (OH) durch Metall ersetzbar ist. Sobald negative Elemente oder Radicale, wie z. B. die Nitrogruppe, in das Molecul dieser Körper eintreten, gelangen die sauren Eigenschaften derselben noch stärker zum Ausdruck, und so kommt es, dass oft, besonders im gewöhnlichen Leben, Körper mit dem Namen Säuren bezeichnet werden, die nach unserer oben gegebenen Begriffsbestimmung gar keine Säuren sind. Man pflegt das Phenol Carbolsäure, das Trinitrophenol Pikrinsäure zu nennen, obgleich in keiner dieser Verbindungen die Carboxylgruppe vorhanden ist.

Eine Anzahl von organischen Säuren liefert uns das Pflanzenreich, diese geheimnissvolle Werkstatt, in welcher die primitiven organischen Verbindungen gebildet werden Die Verbreitung der Säuren im Pflanzenreiche ist eine ungleich ausgedehntere als die der basischen Körper, welche in der Mehrzahl der Pflanzenfamilien fehlen, während Säuren wohl in jeder Pflanze anzutreffen sind. Hier stellt uns die Natur die Säuren oft in solcher Menge zu Gebote, dass ihre Isolirung ohne zu grosse Schwierigkeiten auszuführen und dadurch die Möglichkeit einer Verwerthung ihrer nützlichen Eigenschaften gegeben ist. Die meisten

organischen Säuren werden indess erst durch künstliche Processe hervorgebracht und besitzen infolge ihrer Darstellung oder ihrer Eigenschaften ein ausschliesslich wissenschaftliches Interesse. Sobald es aber gelingt, die Darstellung in Bezug auf die Anzahl und Beschaffenheit der dazu nöthigen chemischen Operationen wesentlich zu vereinfachen, so streben alsbald Industrie und Heilkunde erfolgreich danach, die Eigenschaften der nun leicht zugänglich gemachten Säure für ihre Zwecke nutzbar zu machen. Ein eclatantes Beispiel dafür aus neuester Zeit ist die Salicylsäure.

Die Fortschritte auf allen Gebieten der Wissenschaft in den letzten zehn Jahren sind auch in dieser Richtung von dem fruchtbringendsten Einfluss gewesen. Die Technik einer erheblichen Anzahl organischer Säuren ist in diesem Zeitraum theils wesentlich gefördert, theils überhaupt erst ins Leben gerufen worden. Sie werden im Folgenden in der Reihenfolge, die ihrer Stellung im System der organischen Chemie entspricht, behandelt werden.

Fettsäuren[1]).

Ein Theil der allgemein als „Fettsäuren" bezeichneten einbasischen Säuren, nämlich die Essigsäure und die in den Fetten als Glycerinäther enthaltenen Fettsäuren im engeren Sinne des Worts, dienen bekanntlich schon seit den ältesten Zeiten menschlicher Cultur den Bedürfnissen des praktischen Lebens und bilden seit lange die Grundlage einer umfassenden Industrie.

Von den übrigen Säuren dieser Gruppe haben erst in der neuesten Zeit einige Eingang in die Technik gefunden, nachdem die neuere Forschung gezeigt hat, dass es die zusammengesetzten Aether dieser Säuren sind, welche, im Haushalt der organischen Natur fertig gebildet, einem grossen Theil der als Genussmittel geschätzten Pflanzenfrüchte ihren charakteristischen Geschmack und Geruch verleihen. Die Industrie hat sich dieser Beobachtung bald bemächtigt und mit Erfolg in der Herstellung sogenannter Fruchtessenzen für die Zwecke der Parfümerie und Liqueurfabrikation das Naturproduct durch das künstliche Surrogat zu ersetzen gewusst.

Es sind ausser den Aethern der Essigsäure namentlich

Ameisensaures Methyl, Aethyl und Amyl;
Buttersaures Aethyl, Butyl und Amyl;
Valeriansaures Aethyl und Amyl und
Pelargonsaures Aethyl,

deren Fabrikation entsprechend dem erhöhten Verbrauch jener Luxus-

[1]) Von O. D.

und Genussmittel in stetem Steigen begriffen ist. Bezüglich der Details der Verwendung dieser Aether muss hier auf den Artikel dieses Werks „Parfümerie" verwiesen werden.

Natürlicher Weise ist das Aufblühen dieses Fabrikationszweiges nur möglich geworden durch die wesentliche Vervollkommnung der Darstellungsmethoden der Säuren selbst, welche das letzte Jahrzehend kennen gelehrt hat.

Ameisensäure, CH_2O_2.

Unter den mannigfachen Bildungsweisen der Ameisensäure, des ersten und typischen Repräsentanten der Reihe einbasischer Fettsäuren, sind es vorzugsweise zwei, die für ihre Darstellung im grossen Maassstabe neuerdings von Wichtigkeit geworden sind, nämlich ihre Bildung aus Oxalsäure durch Erhitzen mit Glycerin (Berthelot) und die Bildung aus Stärke durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure.

Das ursprünglich von Döbereiner [1]) vorgeschlagene Verfahren der Bereitung der Ameisensäure aus Holzgeist nach Art der Schnellessigfabrikation ist gänzlich in den Hintergrund gedrängt worden. Sein Hauptmangel besteht in der Langsamkeit des Oxydationsprocesses, die theilweise ihren Grund hat in geringen Verunreinigungen des Holzgeistes durch Phenol und ähnliche Körper, welche die Oxydation hemmen, theils in dem Umstand, dass die Ameisensäurebildung nicht wie die der Essigsäure durch den Ernährungsprocess vegetabilischer Gebilde, wie Mycoderma, unterstützt werden kann. Denn nach den Untersuchungen von Jodin [2]) ist freie Ameisensäure in hohem Grade der Entwickelung von Organismen hinderlich.

Die zuerst von Berthelot [3]) beobachtete und zur Darstellung verdünnter Ameisensäure benutzte Zersetzung der Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure beim Erhitzen mit gewissen indifferenten Körpern, wie Sand oder Glycerin, ist von Lorin [4]) genau studirt worden. Lorin hat auf sie eine vortreffliche Darstellungsmethode der Ameisensäure im Grossen gegründet, welche mit Leichtigkeit eine Säure von verschiedener Concentration zu gewinnen gestattet.

Das von Berthelot vorgeschlagene Verfahren, nach welchem 10 Thle. Oxalsäure, 10 Thle. Glycerin und 1 bis 2 Thle. Wasser 15 Stunden auf 100° erhitzt und die gebildete Ameisensäure dann mit Wasserdampf destillirt werden, wurde von Lorin in folgender Weise modificirt:

[1]) Döbereiner, Gilb. Ann. LXXI, 107. [2]) Jodin, Compt. rend. LXI, 412 und 1179. [3]) Berthelot, Ann. chim. phys. XLVI, 477; Ann. Chem. Pharm. XCVIII, 139. [4]) Lorin, Compt. rend. LXI, 382 und 386; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 300 und 304.

Zur Bereitung einer Ameisensäure von 56 p. C. wird ein Gemenge krystallisirter Oxalsäure mit wasserfreiem oder käuflichem Glycerin erhitzt; die Reaction beginnt bei 75° und ist bei 90° in vollem Gange, indem unter Entwickelung von Kohlensäure eine wässerige Lösung von Ameisensäure übergeht. Nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung werden fortgesetzt neue Quantitäten Oxalsäure zugesetzt, wodurch das Destillat immer reicher an Ameisensäure wird, bis der Gehalt von 56 p. C. constant bleibt. Bei Anwendung von 1 Kg Glycerin, dem die Oxalsäure in Portionen von 250 g zugesetzt wird, gelangt man bald zu dem Punkte, wo jedes weiter zugesetzte Kilogramm Oxalsäure 650 g Ameisensäure von 56 p. C. liefert. Die Operation kann beliebig lange ohne Unterbrechung fortgesetzt und Monate lang dasselbe Glycerin verwendet werden.

Durch Einwirkung entwässerter Oxalsäure auf Glycerin erhielt Lorin eine Ameisensäure von durchschnittlich 75 p. C.

Es gelang ihm ferner, aus 70procentiger Ameisensäure mittelst entwässerter Oxalsäure eine nahezu wasserfreie Ameisensäure herzustellen, welche durch Abkühlung reines krystallisirtes Ameisensäurehydrat lieferte.

Die Aether der Ameisensäure lassen sich nach Lorin's Princip sehr leicht direct in der Weise darstellen, dass Glycerin gleichzeitig mit Oxalsäure und dem entsprechenden Alkohol in äquivalenten Verhältnissen erwärmt und nach beendigter Zersetzung der Oxalsäure der gebildete Aether abdestillirt wird.

Die Vorzüge von Lorin's Verfahren wurden sowohl durch Versuche von Parrot[1]) als auch von Sticht[2]) vollkommen bestätigt; Letzterer erhielt aus 37·5 Kg Oxalsäure und 50 Kg Glycerin 31 Kg reines ameisensaures Natrium.

Ein anderes Verfahren zur directen Darstellung des Ameisensäureäthers im Grossen hat J. Stinde[3]) beschrieben, welches auf der Zersetzung des Stärkemehls durch Einwirkung von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser bei Gegenwart von Alkohol beruht, welche erstere den Alkohol ätherificirt. Folgendes Verfahren wird von Stinde empfohlen.

In einem eisernen mit Blei ausgekleideten Kessel, der mit einem Kühlapparat verbunden ist, werden 4·5 Kg Stärkemehl (am besten Arrowrootpulver) mit 14·5 Kg 85procentigen Braunsteins oder der entsprechenden Menge eines Braunsteins von anderem Gehalt gebracht und eine abgekühlte Mischung von 14 Kg Schwefelsäure und 10 Kg Spiritus von 80 p. C. zugesetzt. Durch einen Dampfstrom wird die Reaction eingeleitet, die sich dann ohne weitere Wärmezufuhr vollendet. Es destillirt

[1]) Parrot, Wagn. Jahresber. 1866, 288. [2]) Sticht, Dingl. pol. J. CLXXXII, 427. [3]) Stinde, Dingl. pol. J. CLXXXI, 402.

zuerst unveränderter Alkohol, sodann der Ameisensäureäther, schliesslich durch einen Dampfstrom unterstützt vorzugsweise wässerige Ameisensäure über, die getrennt aufgefangen werden. Aus 4·5 Kg Stärkemehl wurden auf diese Weise 7 bis 8 Kg Ameisensäureäther gewonnen, und durch Wiederholung der Operation in demselben Mengenverhältniss können an einem Tage bequem 50 Kg Ameisensäureäther fabricirt werden.

Eine Eigenschaft der Ameisensäure, die vielleicht noch einer allgemeinen praktischen Anwendung fähig ist, ist ihre durch die Untersuchungen Jodin's [1]) festgestellte bedeutende antiseptische Wirkung. Nach Jodin's Versuchen verhindert freie Ameisensäure vollständig die Ernährung der Hefe und ähnlicher Organismen in ernährenden stickstoffhaltigen Flüssigkeiten, z. B. die Gährung in Zuckerlösungen, die mit Ammoniak, Phosphorsäure und Kali versetzt sind, und zwar in einem noch höheren Grade als Phenol. Zur Conservirung des Fleisches wurde Ameisensäure allerdings mit geringerem Erfolg als Phenol angewandt, wahrscheinlich indess, weil die alkalische Fleischflüssigkeit die Säure theilweise sättigt, wodurch sie unwirksam wird.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Die Entwickelung der Essigsäure-Industrie in der letzten Zeit ist in einem besonderen Aufsatz ausführlich erörtert (vergl. d. Bericht II, S. 391), auf den hier verwiesen wird.

Propionsäure, $C_3H_6O_2$.

Diese Säure hat bisher noch keine technische Verwerthung gefunden. Die physikalischen Eigenschaften ihrer Aether, soweit sie bis jetzt bekannt sind, scheinen sich nicht für die Zwecke der Parfümerie zu eignen, und in Folge dessen hat sich noch nicht das Bedürfniss einer wohlfeilen Darstellung im Grossen geltend gemacht.

Buttersäure, $C_4H_8O_2$.

Die isomeren Modificationen der Buttersäure, die sogenannte Normalbuttersäure, $CH_3CH_2CH_2COOH$, und die Isobuttersäure, $(CH_3)_2CH COOH$, sind in neuerer Zeit beide in das Bereich der chemischen Technik gezogen worden, da ihre durch charakteristischen Geruch und Ge-

1) Jodin, Compt. rend. LXI, 1179.

schmack ausgezeichneten Aether in gleichem Maasse werthvoll für die Parfümerie und besonders für die Fabrikation des Rums und Cognacs sich erwiesen haben.

Die gewöhnliche Methode der Darstellung der Normalbuttersäure in grösserem Maassstabe basirte seither auf der schon vor vielen Jahren von Pelouze und Gelis[1]) beobachteten Bildung derselben durch Gährung des Zuckers mittelst faulen Käses. Eine mit etwas Weinsäure versetzte wässerige Rohrzuckerlösung wird mit faulem Käse und saurer Milch unter Zusatz von Kreide der Gährung überlassen; nach etwa 10 Tagen hat sich milchsaures Calcium abgeschieden, das sich im Verlauf von 5 bis 6 Wochen unter Wasserstoffentwickelung in buttersaures Calcium verwandelt. Durch kohlensaures Natrium wird dasselbe zur Abscheidung des überschüssigen Kalks in das Natriumsalz übergeführt, und aus diesem die Buttersäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Nach wiederholter Reinigung ist sie zur Bereitung ihrer Aether auf dem allgemeinen Wege mittelst Alkohol und Schwefelsäure geeignet.

Es hat diese Methode den Nachtheil, dass der Process ein zu langwieriger und die Reinigung der Säure behufs Darstellung eines reinen Aethers, der vollkommen frei von jedem fremden Beigeschmack sein muss, nicht einfach genug ist.

Als ein vortheilhafteres Material zur Darstellung des Buttersäureäthers für technische Zwecke hat J. Stinde[2]) das Johannisbrod, die Früchte von *Ceratonia siliqua*, die ein wohlfeiles Handelsproduct sind, empfohlen. Im Johannisbrod, in dem zuerst Redtenbacher[3]) Buttersäure beobachtete, ist Isobuttersäure, etwa 2 bis 3 p. C., neben etwa 42 bis 43 p. C. Traubenzucker enthalten, welcher letztere, durch das gleichzeitig vorhandene Ferment in Gährung versetzt, eine weitere Menge Buttersäure liefert.

Nach Stinde's Angaben werden am besten in einem grossen hölzernen Fass 50 Kg der zerkleinerten Schoten mit Wasser von 28° C. zu einem dünnen Brei angerührt, nach 4 bis 5 Tagen 12 Kg Schlämmkreide zugefügt und das Ganze der Gährung überlassen, die im Sommer nach 6 Wochen vollendet ist. Die dicke breiartige Masse wird sodann direct in einer kupfernen Destillirblase durch ein Gemisch von 18 Kg englischer Schwefelsäure und 30 Kg Weingeist von 95 p. C. ätherificirt.

Nach H. Perutz[4]) lässt sich der Buttersäuregehalt mancher Fette in lohnender Weise zur Darstellung des Buttersäureäthers ausbeuten. Die Buttersäure ist nicht nur in der Butter, wo sie Chevreul im Laufe seiner classischen Untersuchungen über die Fettkörper zuerst entdeckte, sondern auch in manchen anderen Fetten als Glycerinäther

[1]) Pelouze und Gelis, Ann. chim. phys. X, 434. [2]) Stinde, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 167. [3]) Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. LVII, 177. — [4]) Perutz, Dingl. pol. J. CLXXXVII, 258.

enthalten. Bei der Verseifung dieser Fette mit Kalk findet sich ihr Kalksalz als Verunreinigung des Glycerins und bleibt beim Reinigen des Glycerins mit Knochenkohle im ungelösten Rückstand. Beim Ausziehen der gebrauchten Knochenkohle mit Alkohol geht das Salz in Lösung und kann direct durch Destilliren mit Schwefelsäure in den Buttersäureäther verwandelt werden.

Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$.

Die Valeriansäure, der Bestandtheil der Wurzel von *Valeriana officinalis*, *Angelica officinalis* und verschiedener anderer Pflanzen wird zum medicinischen Gebrauch ausschliesslich aus der Valerianawurzel durch Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt. Für die Zwecke der Technik dagegen, in der, wie schon erwähnt, ihr Aethyl- und Amyläther, letzterer unter dem Namen „Apfelöl" [1]) als Parfüms ausgedehnte Anwendung finden, wird sie aus dem Gährungsamylalkohol auf dem von Dumas und Stas [2]) entdeckten Wege im Grossen bereitet. Folgende Verhältnisse werden als die geeignetsten angegeben [3]):

Zu einer Mischung von 5·1 Thln. Kaliumbichromat und 4 bis 5 Thln. Wasser wird allmälig ein Gemisch von 1 Thle. Amylalkohol und 3·9 Thln. concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Die Valeriansäure wird nebst Valeriansäureamyläther und Valeraldehyd abdestillirt; durch Ueberführen in das Natriumsalz und nochmaliges Abscheiden mittelst Schwefelsäure wird sie gereinigt und durch Behandlung mit Aethyl- resp. Amylalkohol und Schwefelsäure in den entsprechenden Aether verwandelt.

Bei den kohlenstoffreicheren Gliedern dieser Säurereihe, der Capronsäure etc., verschwinden mehr und mehr die schätzbaren physikalischen Eigenschaften der Aether. Nur der Aethyläther der

Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$,

der nach R. Wagner fertig gebildet sich in den Quitten findet, wird zur Herstellung künstlicher Cognacs und dergleichen und zum Aromatisiren der Weine benutzt und namentlich in England in grösserer Menge zu diesem Zweck fabricirt.

Die Pelargonsäure wird am vortheilhaftesten gewonnen aus dem Rautenöl, dem ätherischen Oel von *Ruta graveolens*, durch Oxydation mit Salpetersäure (Gerhardt [4]) und durch Ueberführung in ihr Bariumsalz gereinigt. Das Rautenöl enthält nach neueren Untersuchungen

[1]) Vergl. v. Kletzinsky, Dingl. pol. J. CLXXX, 408. [2]) Dumas und Stas, Ann. Chem. Pharm. LXXIII, 128. [3]) Lawross u. Jazukowitsch, Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 83. [4]) Gerhardt, Compt. rend. XXVI, 226.

das Aethyl-Nonyl-Keton, $CH_3.CO.C_9H_{19}$, welches, mit Salpetersäure oxydirt, Essigsäure und Pelargonsäure liefert.

Auch die Bildung der Pelargonsäure aus Oelsäure durch Oxydation mit Salpetersäure (Redtenbacher[1]) hält R. Wagner für geeignet zur technischen Verwendung.

Von den weiteren homologen Fettsäuren sind die eigentlichen Repräsentanten dieses Namens, die in den Organismen allgemein in Gestalt der Fette verbreitet sind, die Palmitinsäure und Stearinsäure, die Vertreter einer grossartigen, weitverzweigten Industrie, deren erhebliche Fortschritte während der letzten zehn Jahre zu schildern dem Artikel „Industrie der Fettkörper", auf den wir hier verweisen, vorbehalten ist.

Unter den übrigen organischen Säuren ist es zunächst die Gruppe der im Lebensprocess der Pflanze in reichlicher Menge gebildeten mehrbasischen Säuren, der sogenannten Pflanzensäuren, von denen mehrere eine ausgedehnte technische Verwendung finden, nämlich die Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure.

Oxalsäure[2]).

Die Oxalsäure, $C_2H_2O_4$ oder $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$, ist nächst der Kohlensäure die sauerstoffreichste der organischen Verbindungen. Sie tritt daher bei der Oxydation der stickstofffreien organischen Körper in der Regel als Vorstufe vor dem Endproduct der Oxydation, der Kohlensäure, auf. Sie ist in der That durch Oxydation einer Menge organischer Substanzen darzustellen, falls nur diese Oxydation nicht zu energisch vor sich geht, z. B. zu lebhafter Verbrennung wird. In der Natur wird sie hauptsächlich im Pflanzenreiche sehr verbreitet vorgefunden, besonders kommt sie als saures Kaliumsalz in den Oxalisarten, als Calciumsalz unter anderen im Krapp vor. Indessen ist die Gewinnung der Oxalsäure aus den natürlichen Quellen von ganz untergeordneter Bedeutung; im Grossen wird sie nur durch Oxydation der sogenannten Kohlehydrate dargestellt.

Früher geschah diese Oxydation durch Salpetersäure, die man auf Stärke und Zucker einwirken liess. Der Bericht über die Weltausstellung von 1862 konnte als hervorragendste Neuerung auf diesem Gebiete der technischen Chemie hervorheben, dass als Oxydationsmittel schmel-

[1]) Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. LIX, 52. [2]) Von R. B.

zendes Alkali, als zu oxydirende Substanz Sägemehl angewendet werde [1]). Diese Bildung von Oxalsäure durch Schmelzen von Sägespänen, Baumwolle, Zucker, Stärke, Gummi, Weinsäure und anderen organischen Säuren mit Kaliumhydrat war schon 1829 von Gay-Lussac entdeckt worden. In grossem Maassstabe ward die Reaction zuerst von den HH. Roberts, Dale & Co. im Jahre 1857 ausgeführt.

Heute wird ausschliesslich nach dieser Methode verfahren. Man hat versucht das Aetzkali durch Aetznatron zu ersetzen, aber schon früh hat Hr. Possoz [2]) gezeigt, dass diese Substitution nur zum Theil zuträglich ist. Das Verhältniss von Kaliumhydrat zu Natriumhydrat, welches günstige Resultate liefern soll, wird sehr verschieden angegeben. In der Fabrik von Roberts, Dale & Co. in Warrington wurde, wie Hr. Fleck berichtet [3]), ein Gemenge von $1^1/_2$ Gewichtsthln. KHO und 1 Gewichtsthl. NaHO angewendet; nach einer Angabe von Hrn. Chandelon [4]) wird 1 Molecul KHO auf 2 Molecul NaHO (ungefähr 1 Gewichtsthl. KHO auf $1^1/_2$ Gewichtsthle. NaHO) genommen. In der Kunheim'schen Fabrik zu Berlin war ein Gemenge von gleichen Moleculen KHO und NaHO gebräuchlich. Später hat man, wenigstens in Deutschland, es vortheilhafter gefunden, zur Schmelze mit reinem Kaliumhydrat allein zurückzukehren. So wird jetzt in der Kunheim'schen Fabrik, welche jährlich etwa 4000 Ctr. Oxalsäure und 600 bis 800 Ctr. Kleesalz darstellt, verfahren [5]).

Vor Kurzem hat Hr. William Thorn [6]) eine im Laboratorium des Stuttgarter Polytechnikums ausgeführte sehr eingehende Untersuchung über die Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen, aus Kleie und aus Lignose veröffentlicht, deren wichtige Thatsachen hier einen Platz finden mögen.

Hr. Thorn hat die Gesammtmenge der Sägespäne in eisernen Gefässen in siedende, 30 bis 42° B. starke Lauge eingetragen und dann über freiem Feuer unter beständigem Umrühren erhitzt. Bei Anwendung einer concentrirten, 42° B. starken Lauge wird dieselbe von dem Holz aufgesaugt und das lästige Umherschleudern der Masse dadurch verhindert. Die Schmelze wurde nicht nur mit wechselnden Mengen der Alkalien, sondern auch in verschieden dicken Schichten ausgeführt, da Hr. Thorn beobachtet hatte, dass die Ausbeute an Säure auch von dem Erhitzen in dickerer oder dünnerer (1 bis $1^1/_2$ cm hoher) Schicht abhängig sei.

1) A. W. Hofmann, in „Reports of the Juries", London 1862, S. 109. 2) Possoz, Wagn. Jahresber. 1858, 119. 3) Fleck, Wagn. Jahresber. 1862, 515. 4) Chandelon, Ebendas. 1864, 492. 5) Für diese, sowie für einige weitere Notizen ist der Berichterstatter Hrn. Dr. H. Kunheim zu bestem Danke verpflichtet. 6) Thorn, Dingl. pol. J. CCX, 24; Polyt. Centralbl. 1873, 1427; Wagn. Jahresber. 1873, 428; Monit. scientif. 1874, 99.

Beim Schmelzen von 1 Gewichtsthl. Holz mit 2 Gewichtsthln. Natriumhydrat wurde erhalten

bei 200⁰: 36·00 p. C. Oxalsäure auf Holz berechnet,
„ 240⁰: 33·02 „ „ „ „ „

Beim Erhitzen in dünner Schicht

bei 200⁰: 34·68 p. C. Oxalsäure auf Holz berechnet,
„ 220⁰: 31·60 „ „ „ „ „

Beim Schmelzen von 1 Gewichtsthl. Holz auf 4 Gewichtsthle. Na H O

bei 240⁰: 42·30 p. C. Oxalsäure auf Holz berechnet,

in dünner Schicht

bei 240⁰: 52·14 „ „ „ „ „

Bei raschem Erhitzen auf über 200⁰ zersetzt sich die anfangs gebildete Oxalsäure wieder überaus leicht.

Bei Anwendung von Gemengen von Kalium- und Natriumhydrat fand Hr. Thorn, dass ein Gemenge von 50 Holz, 10 KHO und 90 Na HO eine lebhafte Zersetzung erfährt, sobald die Temperatur 180⁰ erreicht hat. Die Temperatur steigt dann rasch, auch nach der Entfernung der Flamme, auf über 360⁰ und es tritt Verkohlung ein. Sobald die Kalimenge vergrössert wird, kann man auch die Temperatur steigern. Ueber 200⁰ wird die Schmelze dünnflüssig und bläht sich stark auf, wodurch es schwierig wird, die Masse stärker zu erhitzen. Dies lässt sich leicht erreichen, wenn man wieder auf 60 bis 80⁰ erkalten lässt und während dessen beständig durchrührt, um eine lockere, erdige Masse zu erhalten. Erhitzt man jetzt von Neuem, so bleibt die Masse dickflüssiger und lässt sich auf 240 bis 250⁰ erhitzen. Bei dieser Temperatur zersetzt sich ein Theil der Humuskörper, der wässerige Auszug der Schmelze hat eine hellere Farbe; zugleich steigert sich die Ausbeute an Oxalsäure. Bei den in folgender Tabelle wiedergegebenen Versuchen sind auf 100 Gewichtsthle. Alkalihydrat 50 Gewichtsthle. Holz angewendet.

Verhältniss von KHO zu NaHO	Temperatur-Grade	Zahl der Versuche	Procent Oxalsäure
20 : 80	190	2	19·78
„	200	1	21·50
„	240	2	30·04
30 : 70	190	3	21·38
„	240	4	38·89
40 : 60	190	1	14·00
„	200	3	30·35
„	240 bis 245	4	43·70
50 : 50	200	2	25·76
„	240 bis 245	4	39·04
60 : 40	200	3	30·57
„	240 bis 245	4	42·67
80 : 20	200 „ 220	4	45·59
„	240	3	61·32
90 : 10	240	2	64·24
100 : 0	240 bis 245	3	65·51

Man sieht aus diesen Versuchen, dass bei Anwendung von Kaliumhydrat allein die Ausbeute am grössten ist. Andere Resultate wurden erhalten, als die Masse in dünner Schicht erhitzt wurde.

Die Sägespäne (50 Gewichtsthle. auf 100 Alkalihydrat) wurden in Lauge von 42^0 B. eingetragen, so dass diese vollkommen von dem Holz aufgesaugt wurde, und die Masse in 1 cm dicker Schicht erhitzt, wobei dieselbe, um ein Schmelzen möglichst zu vermeiden, fleissig umgerührt wurde. Die Masse bleibt viel poröser als beim Erhitzen in dickeren Schichten. Dadurch hat die Luft besser Zutritt, die Verdunstung des Wassers wird erleichtert und die Oxydation der Holzfaser befördert. Die Farbe der Schmelze ist bei Anwendung von Kaliumhydrat allein eine dunklere.

Verhältniss von KHO zu NaHO	Temperatur Grade	Zahl der Versuche	Procent Oxalsäure
0 : 100	200 bis 220	2	33·14
10 : 90	230	2	58·36
20 · 80	240 bis 250	4	74·76
30 : 70	240 „ 250	3	76·77
40 : 60	240 „ 250	6	80·57
60 : 40	240 „ 250	6	80·08
80 : 20	245	4	81·24
100 : 0	240 bis 250	6	81·23

Nach dieser Methode ist die Ausbeute an Oxalsäure ungleich grösser als vorhin. Zugleich ersieht man, dass ein Gemenge von 40 KHO und 60 NaHO nahezu dieselbe Wirksamkeit ausübt wie Kaliumhydrat allein.

Als Hr. Thorn, veranlasst durch das Resultat des Erhitzens in dünner Schicht, die Schmelze unter gleichzeitiger Zufuhr von erwärmter Luft vornahm, konnte er keine erhöhte Ausbeute an Oxalsäure erhalten; dagegen genügte eine kürzere Erhitzungszeit. Ein Zusatz von Braunstein zur Schmelze erwies sich als unwirksam.

Bei Versuchen mit Sägemehl von verschiedenen Holzarten zeigte es sich, dass weiche Hölzer das beste Material liefern. Beim Erhitzen von 50 Holz mit 40 KHO und 60 NaHO in dünner Schicht wurde erhalten:

Holzart	Procent hygrosk. Wasser	Procent Oxalsäure	Procent Oxalsäure auf bei 100⁰ getrocknetes Holz berechnet
Tannenholz	15·0	80·5	94·70
Föhrenholz	15·0	80·5	94·70
Pappelholz	14·0	80·1	93·14
Buchenholz	8·6	79·0	86·43
Eichenholz	6·5	75·1	83·42

In der Kunheim'schen Fabrik werden ausschliesslich Späne von Tannen- oder Kiefernholz verarbeitet, nicht nur wegen der besseren Ausbeute, sondern auch deswegen, weil die sogenannten harten Hölzer stark gefärbte Schmelzen liefern. Eine gute Schmelze sieht hellgelb, fast weisslich aus. Das Schmelzen geschieht dort auf gusseiseren Plateaux in Lagen von 6 bis 7 cm Höhe.

Nach Versuchen des Hrn. Thorn ist es vortheilhaft, das Verhältniss von 50 Gewichtsthln. Holz auf 100 Gewichtsthle. Alkalihydrat nicht wesentlich zu ändern. Bei Vergrösserung der Holzmenge erhöht sich beim Schmelzen in dünner Schicht allerdings, auf Alkali berechnet, die Oxalsäureausbeute um einige Procente, allein der nachherigen Gewinnung der Säure stellen sich praktische Schwierigkeiten entgegen.

Die weitere Verarbeitung der Schmelze kann auf zweierlei Weise vorgenommen werden. Entweder wird der wässerige Auszug der Schmelze direct mit Kalkmilch gekocht, um die Oxalsäure als Calciumoxalat abzuscheiden, oder man lässt, wenn ein Gemenge von Kalium- und Natriumhydrat angewendet worden war, die Oxalsäure in Form von schwer löslichem Natriumoxalat sich ausscheiden. Bei der ersten Methode gelangt neben Calciumoxalat eine grosse Menge Calciumcarbonat in den Niederschlag, wodurch natürlich zur nachherigen Zersetzung auch mehr Schwefelsäure gebraucht werden muss. Ausserdem werden grössere Apparate und mehr Brennmaterial nothwendig, und ferner werden die in der Lauge enthaltenen Humuskörper hartnäckig von den Kalksalzen festgehalten und färben nachher die Oxalsäurelösung dunkel. In der Lauge wird das Aetzkali vollständig wieder erhalten. Nach dem Eindampfen muss das Alkali aber zur Zerstörung der vielen vorhandenen organischen Stoffe calcinirt und sodann durch Kalk wiederum kausticirt werden.

Vortheilhafter ist es daher, die Oxalsäure als Natriumsalz auskrystallisiren zu lassen. Nach dieser Methode wird die Schmelze zunächst in siedendem Wasser nahezu gelöst und die Lösung bis auf ungefähr 38° B. concentrirt. Die Lösung ist, besonders wenn die Holzmenge beim Schmelzen reichlich war, durch die Anwesenheit von viel Humussubstanzen bei dieser Concentration dickflüssig, so dass dieselbe nicht durch Abgiessen oder Filtriren von dem auskrystallisirten Natriumoxalat getrennt werden kann. Hr. Thorn empfiehlt für die Gewinnung des Niederschlags im Grossen die Anwendung von Filterpressen oder Centrifugen. Er giebt weiter an, dass es besser sei, die Schmelze in siedendem Wasser zu lösen und dann die Lösung einzuengen, da man auf diese Weise eine fast gänzlich oxalsäurefreie Mutterlauge erhalte, als, wie Hr. Fleck[1]) vorgeschlagen hat, die Schmelze mit Wasser von 16° zu behandeln, da in diesem Falle nicht nur die kohlen-

[1]) Fleck, Wagn. Jahresber. 1862, 515.

sauren und ätzenden Alkalien sich lösen, sondern in der Lösung auch eine beträchtliche Menge Oxalsäure als Kaliumoxalat vorhanden sei.

Das erhaltene Natriumoxalat wird in kochendem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Kalkmilch, etwas mehr als die berechnete Menge Kalk enthaltend, einige Stunden hindurch gekocht. Es ist gut, die Flüssigkeit ziemlich verdünnt anzuwenden, da sonst die Umsetzung langsam vor sich geht. Wenn die Umwandelung vollendet ist und eine filtrirte Probe die Oxalsäurereaction nicht mehr zeigt, so zieht man die kaustische Lauge ab, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus und filtrirt.

Zur nun folgenden Zersetzung des Calciumoxalats mit Schwefelsäure ist ein Ueberschuss der letzteren Säure erforderlich. Wie Hr. Chandelon[1]) schon angegeben hat, sind auf 1 Mol. Oxalat 3 Mol. Schwefelsäure erforderlich. Das Salz wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und die nöthige Menge Schwefelsäure von 15 bis 20° B. unter Umrühren zugesetzt. Man erhitzt nach Zusatz von Wasser noch einige Stunden und filtrirt dann vom Calciumsulfat ab. Die Lösung, welche neben Oxalsäure auch Schwefelsäure und Gyps enthält, wird auf 15° B. concentrirt. Es scheidet sich dann beim Stehen der Gyps krystallisirt aus. Nach Entfernung desselben concentrirt man weiter bis auf 30° B. Beim Erkalten scheidet sich dann die Oxalsäure in langen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Schwefelsäure lässt sich wieder verwenden.

Die alkalischen Laugen werden natürlich zweckmässig wieder in die Fabrikation eingeführt. Wenn man dieselben direct eindampft und calcinirt, so wird trotz hoher Temperatur die organische Substanz nicht vollständig zerstört. Man verfährt nach Hrn. Thorn besser so, dass man die Laugen auf 40° B. eindampft, alsdann mit so viel Sägemehl mischt, dass alle Lauge eingesaugt wird, und diese Masse in dünner Lage calcinirt, bis die mit warmem Wasser erhaltene Lauge nur noch schwach gefärbt ist. Die calcinirte Masse ist ein Gemenge von Kohle, kohlensaurem und kaustischem Alkali, das wegen seiner Porosität leicht auszulaugen ist. Nachdem die Lauge mit Kalk ätzend gemacht und auf 40° B. concentrirt worden ist, gelangt sie wieder in die Fabrikation.

Neuerdings hat Hr. Dale[2]) eine kleine Modification bei der Oxalsäuredarstellung aus Sägemehl angebracht, welche dazu dienen soll, die meisten fremden Substanzen aus der Cellulose vor dem Schmelzen fortzuschaffen. Er erreicht dies, indem er die Sägespäne vorher mit einer heissen wässerigen Lösung von Alkalihydrat behandelt.

Man hat versucht, an Stelle des Sägemehls andere ähnliche billig

[1]) Chandelon, Wagn. Jahresber. 1864, 492. [2]) Dale, Patent-Specification 1872, Nro. 2137; Ber. chem. Ges. 1874, 192.

zu beschaffende Materialien in die Oxalsäurefabrikation einzuführen. Hr. Possoz[1]) hat angegeben, durch Erhitzen von Weizenkleie mit Kaliumhydrat 150 Oxalsäure aus 100 Kleie erhalten zu haben. Hr. Thorn[2]), der dasselbe Material der Prüfung unterzog, hat im besten Falle, durch Erhitzen von 50 Kleie mit 40 KHO und 60 NaHO auf 240 bis 245°, 79 bis 82 p. C. Oxalsäure auf 100 Kleie berechnet erhalten. Man erhält eine reine, sehr wenig gefärbte Oxalsäurelauge. Die Kleie hat hiernach in Bezug auf Ausbeute vor dem Holz nichts voraus und ist ein weit kostspieligeres Rohmaterial.

Hr. Thorn hat seine Versuche auch auf Lignose ausgedehnt. Es ist dies bekanntlich reine Cellulose, Holzfaser, welche durch Kochen mit Salzsäure von der incrustirenden Substanz befreit worden ist. Die letztere wird durch verdünnte Salzsäure in Traubenzucker übergeführt und so liesse sich vielleicht die Gewinnung von Traubenzucker resp. Alkohol mit der Darstellung reiner Holzfaser und weiter von Oxalsäure combiniren. Beim Erhitzen einer Quantität Lignose, welche 50 Gewichtsthln. Holz entsprach, mit 100 Natriumhydrat, wobei in dünnen Schichten auf 205° resp. 240° erhitzt wurde, war die Ausbeute nur 22 resp. 31 p. C. Oxalsäure auf 100 Holz berechnet. Es scheint hiernach, dass die schwammige Cellulose mehr zur Bildung von Oxalsäure beiträgt als die nach der Behandlung mit Salzsäure zurückbleibende Lignose.

Hr. Pernod[3]) will die im Krapp enthaltene Oxalsäure bei Gelegenheit der Garancindarstellung verwerthen. Garancin ist bekanntlich Krapp, der zur Zerstörung einiger dem Färben hinderlicher Stoffe mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt worden ist. Diese Säure enthält die durch Zersetzen des im Krapp enthaltenen Calciumoxalats frei gewordene Oxalsäure, die in geeigneter Weise daraus rein dargestellt werden kann.

Hr. H. Müller[4]) empfiehlt die Wiedergewinnung der Oxalsäure (und Weinsäure) aus den bisher in der Aetzküpe verloren gegebenen Rückständen vom Aetzen türkischrother Gewebe, worüber der Artikel „Weinsäure" einige Information bringt (vergl. d. Ber. II, S. 424).

Herr Tessié du Motay[5]) verwendet nach einem französischen Brevet das Rübenmark zur Darstellung von Oxalsäure. Er behandelt dasselbe mit Aetzalkalien in gleicher Weise wie dies mit der Cellulose der Fall ist.

Die Oxalsäure und einige ihrer Salze, besonders das Kaliumbioxalat (Kleesalz), finden eine ziemlich ausgedehnte Anwendung. Eine grosse Menge Oxalsäure wird in der Kattundruckerei als Aetzbeize gebraucht,

1) Possoz, Wagn. Jahresber. 1858, 110. 2) Thorn, a. a. O. 3) Pernod, Monit. de la teinture 1870, 10; Dingl. pol. J. CXCV, 478; Wagn. Jahresber. 1870, 579. 4) Müller, Chem. Centralbl. 1871, 134 und 287; Dingl. pol. J. CC, 227. 5) Tessié du Motay, Bull. soc. chim. 1874, 287.

ferner in der Woll- und Seidefärberei, in der Wolldruckerei, zum Strohbleichen, zum Beseitigen von Tinte- und Rostflecken u. s. w. Als ein neuerer Vorschlag zur Anwendung von Oxalsäure sei ein französisches Brevet für Hrn. Manoury [1]) erwähnt, nach welchem die Oxalsäure zur Scheidung des Rübensaftes dienen soll. Auf 5000 Kg Rüben wendet er 125 g Oxalsäure an. Das Auspressen des Rübenbreies werde erleichtert, wenn man die Säure auf der Reibe schon zugebe und die Scheidung gehe dann besser und vollständiger vor sich.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, hier daran zu erinnern, dass die Oxalsäure ein heftiges Gift ist. Das beste Gegenmittel ist fein geschlämmte Kreide.

Der Preis für Oxalsäure ist in den letzten Jahren — wie für die meisten chemischen Präparate — ungemein heruntergegangen. Nach einer Mittheilung des Hrn. Kunheim beträgt derselbe im Grosshandel 54 bis 60 R.-M. pro 50 Kg.

Weinsäure.

Die Weinsäure, $C_4H_6O_6$, hat ihren Platz im chemischen System als ein Derivat der Bernsteinsäure und kann aus dieser synthetisch dargestellt werden. Sie ist Bioxybernsteinsäure, $C_2H_2(OH)_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$. Man muss verschiedene Modificationen der Weinsäure unterscheiden, deren Isomerie sich hauptsächlich in dem verschiedenen Verhalten gegen polarisirtes Licht äussert. Die Weinsäure schlechthin, die wir im Pflanzenreich in sauren und süssen Beerenfrüchten, in geringerer Menge auch in Wurzeln, Rinden, Hölzern und Blättern sehr verbreitet antreffen, dreht die Polarisationsebene nach rechts, sie ist Rechtsweinsäure. In manchen, besonders ungarischen Trauben kommt die isomere Traubensäure vor, deren Lösung ohne Wirkung auf das polarisirte Licht ist. Diese Säure lässt sich durch geeignete Processe, deren Beschreibung nicht wohl hierher gehört, in die isomeren Säuren, die Rechts- und Linksweinsäure, trennen, von denen die letztere den polarisirten Lichtstrahl eben so weit nach links, wie die erstere, die gewöhnliche Weinsäure, nach rechts ablenkt. Endlich ist noch die inactive Weinsäure zu unterscheiden, welche sich immer zugleich mit der Traubensäure bildet, ebenfalls ohne Wirkung auf polarisirtes Licht ist, sich von ihren Geschwistern aber durch grössere Löslichkeit im Wasser unterscheidet. Von technischer Bedeutung ist nur die Rechtsweinsäure, welche uns die Natur im Traubensafte in nicht unbeträcht-

[1]) Manoury, Bull. soc. chim. 1874, 45; Wagn. Jahresber. 1874, 675.

licher Menge liefert. Der aus jungem Wein während der Gährung infolge von Verdunstung und Alkoholbildung sich absetzende Weinstein ist Kaliumbitartrat und bildet das Hauptmaterial zur Darstellung der Weinsäure.

Der Process der Darstellung ist im Wesentlichen derselbe geblieben, wie er in früheren Jahren war und wie er schon von Scheele[1]), zu dessen zahlreichen Entdeckungen auch die der Weinsäure gehört, angewendet und von Klaproth[2]) ausführlich beschrieben worden ist. Es wird dem in Lösung befindlichen oder in Wasser vertheilten sauren Kaliumtartrat Kalk oder Kreide hinzugesetzt, wodurch die Hälfte der Weinsäure als Calciumsalz gefällt wird; das dabei entstandene neutrale Kaliumsalz wird sodann durch Chlorcalciumlösung ebenfalls in weinsaures Calcium umgewandelt. Aus dem Calciumsalz wird schliesslich durch Digestion mit Schwefelsäure die Weinsäure in Freiheit gesetzt, deren Lösung zur Krystallisation abgedampft wird.

Wenn auch der Process in seinen Grundzügen allgemein bekannt ist, so sind doch vielleicht einige Details willkommen, die wir an der Hand einer neueren Abhandlung des Hrn. M. Kurtz[3]) aufführen wollen.

Das Rohmaterial bilden ausser dem Weinstein noch die Weinhefe und die Rückstände von der Seignettesalzfabrikation und den Weinsteinraffinerien.

Zur Darstellung des weinsauren Calciums aus rohem Weinstein werden von diesem 10 bis 15 Ctr. in einen grossen Bottich von circa 100 cbl Inhalt, der zu $^4/_5$ mit Wasser gefüllt ist, eingetragen. Mittelst Dampf wird das Wasser bis nahe zum Sieden erhitzt und durch ein Rührwerk in Bewegung erhalten. Alsdann wird der Dampf abgesperrt und durch Zusatz von gepulverter Kreide die Hälfte der Säure des Weinsteins gefällt. Der Arbeiter muss dabei durch geeignete Ventilationsvorrichtungen vor der in Strömen entweichenden Kohlensäure geschützt sein. Es muss weniger als die theoretische Menge Kreide (18·8 Kaliumbitartrat verlangt 5 Kreide) angewendet werden, da einmal der rohe Weinstein selten mehr als 80 p. C. saures weinsaures Kalium enthält und ferner bei vollständiger Neutralisation meist vorhandene Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. mit ausfallen würden. Bei Weinsteinen, die sehr reich an diesen Körpern sind, empfiehlt es sich, beim Beginn der Operation etwas Salzsäure (25 bis 50 Pfd.) zuzusetzen und ja nicht vollständig zu neutralisiren, da sonst später bei der Kry-

[1]) Retzius u. Scheele, Abhandl. d. schwed. Akad. d. Wissensch. 1770, 207. [2]) Klaproth, Matth. a. Parcker's Dissert. de sale essentiali tartari, Gotting. 1799. [3]) Kurtz, Die Fabrikation der Weinsäure, Chem. Centralbl. 1871, 713. Im Auszug in Wagn. Jahresber. 1871, 379. Vgl. ferner Deutsche Industrieztg. 1872, 85.

stallisation der Weinsäure die Gegenwart von Bittersalz, Alaun und dergleichen sehr störend wird.

Zur Ueberführung des neutralen weinsauren Kaliums in das Calciumsalz empfiehlt Hr. Kurtz Gyps, da er gewöhnlich billiger zu stehen kommt als Chlorcalcium [1]. Aus dem Verbrauch an Kreide lässt sich die erforderliche Menge Gyps bestimmen; auf 5 Kreide kommen 8·6 Gyps. Man kann natürlich den Gyps schon vor oder während der Neutralisation mit Kreide zusetzen; auch schadet ein Ueberschuss nichts. Da der aus Hefe (s. unten) erhaltene weinsaure Kalk sehr rein ist, so wird der bei der Verarbeitung desselben auf Weinsäure erhaltene reine Gyps zweckmässig verwendet. Die Reaction des Calciumsulfats auf das neutrale Kaliumtartrat geht ziemlich langsam vor sich und erfordert mehrere Stunden. Sobald Essigsäure in einer abgekühlten filtrirten Probe keinen Niederschlag mehr hervorbringt, ist die Reaction vollendet. Man lässt dann den Inhalt des Bottichs auf 50° abkühlen und in einen anderen zum Absitzen des weinsauren Kalks bestimmten ablaufen, wobei man ihn ein Sieb passiren lässt, um die im rohen Weinstein meist gegenwärtigen fremden Körper, Holzspäne, Treber u. s. w., zurückzuhalten. Nach 3 bis 4 Stunden hat der weinsaure Kalk sich abgesetzt und die Lauge wird abgehebert. Sie ist reich an schwefelsaurem Kalium. Wenn das Kalksalz dreimal ausgewaschen ist, so ist es hinlänglich rein, um weiter verarbeitet zu werden.

Ein weiteres Rohmaterial zur Darstellung des weinsauren Kalks ist die Weinhefe. In dem der Mostgewinnung folgenden Frühjahr hat sich nach beendeter Hauptgährung im Wein ein Absatz gebildet, der ungefähr 5 p. C. des Weins beträgt. Diese Hefe, das sogenannte flüssige Geläger, wird, nachdem der Wein davon abgezogen ist, gepresst, wodurch man etwa $^5/_8$ davon als Presswein erhält. Die zurückbleibende Hefe, das gepresste Geläger, wurde früher nur als guter Dünger verwendet, bis Hr. E. Seybel [2] auf den Gehalt derselben an weinsauren Salzen hinwies und sie auf Weinsäure verarbeitete. Die Hefe wird auch wohl ungepresst direct verarbeitet. Diejenige Hefe, welche während des übrigen Theiles des Jahres verarbeitet werden soll, wird stark gepresst und getrocknet und bildet das trockene Geläger.

Die gepresste sowohl als die nicht gepresste Hefe wird zunächst auf Branntwein abgetrieben. Der resultirende sogenannte Lagerbranntwein liefert bei der Rectification, wodurch eine grosse Menge Fuselöl

[1] Es scheint hierbei nicht berücksichtigt zu sein, dass Calciumtartrat in Kaliumsulfatlösung ziemlich löslich ist und dadurch eine merkliche Menge verloren gehen muss. [2] Seybel, Vortrag in der Sitzung des niederösterreichischen Gewerbevereins vom 21. April 1854. Hr. Seybel berechnet dabei, dass bei einer jährlichen Production von 40 Mill. Eimer Most aus der Hefe 120 000 Ctr. Weinstein und 300 000 Eimer Weingeist im Gesammtwerthe von 10 Mill. Gulden gewonnen werden könnten.

abgeschieden wird, einen Sprit, der von den Liqueurfabrikanten sehr gesucht ist. Nach Beendigung der Destillation wird die Hefe, wenn nöthig, mit Wasser verdünnt und in einen grossen Bottich von 100 bis 150 Hl Inhalt gehoben. Man bringt in denselben etwa 50 Ctr. Hefe, füllt mit Wasser beinahe voll, setzt circa 1 Ctr. rohe Salzsäure zu und erhitzt, während ein Rührwerk arbeitet, mittelst Dampf bis nahe zum Sieden. Alsdann lässt man dem Inhalt des Bottichs einige Stunden Ruhe zum Absitzen und hebert die klare Flüssigkeit ab in einen zweiten Bottich, worin sie unter beständigem Rühren mit gepulverter Kreide nahezu neutralisirt wird. Durch das sich bildende Chlorcalcium wird alle Weinsäure gefällt. Hierauf wird die Flüssigkeit in einen dritten Bottich abgelassen, wo sich der weinsaure Kalk absetzt und gewaschen wird. Den schlammigen Bodensatz des ersten Bottichs presst man aus, um noch die darin enthaltene Weinsäure zu gewinnen; der Pressrückstand kann auf Rebschwarz verarbeitet werden.

Das trockene Geläger, welches im Herbst und Winter verarbeitet wird, muss zuvor zu Mehl gemahlen werden und macht sodann denselben Process wie das feuchte Geläger durch. Der aus Hefe erhaltene weinsaure Kalk zeichnet sich vor dem aus Weinstein dargestellten durch seine Reinheit vortheilhaft aus.

Aehnlich wie die Hefe werden die Rückstände von der Fabrikation des Seignettesalzes und die der Weinsteinraffinerien verarbeitet.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene weinsaure Kalk wird nun durch Schwefelsäure zersetzt. Man muss mehr als die theoretische Menge Schwefelsäure (die auf 9·4 weinsauren Kalk 4·9 Thle. beträgt) anwenden, denn einerseits sind nur aus stark mineralsauren Lösungen schöne Krystalle von Weinsäure zu erzielen, andererseits stört die Gegenwart geringer Mengen weinsauren Calciums oder schwefelsauren Kaliums (von ungenügendem Auswaschen des weinsauren Calciums herrührend) die Krystallisation in hohem Grade. Man mischt in einer passenden Mulde das Kalksalz mit der Schwefelsäure, giebt das nöthige Wasser zu, um einen rührbaren Brei zu erhalten, und erhitzt unter Umrühren mit Dampf auf 75°. Sobald die Schwefelsäure in einem gewissen Ueberschuss vorhanden ist, was man nach der Grösse des Niederschlags schätzt, den eine filtrirte Probe mit Chlorcalciumlösung liefert, filtrirt man die Weinsäurelösung vom Gyps ab und dampft sie mit Dampfschlangen in Bleipfannen kochend ein, wobei sich etwas Gyps ausscheidet. Wenn die Lauge concentrirter wird, darf die Temperatur nicht über 70° bis 75° steigen, da sonst die Schwefelsäure ihre wasserentziehende kohlende Wirkung ausübt. Bei einer Concentration von 40° B. wird die Lauge in mit Blei gefütterte Kästen oder grosse Thonschalen abgezogen und der Krystallisation überlassen. Die Mutterlaugen werden noch dreimal eingedampft, die vierte wird als Rohmaterial behandelt. Die Krystalle werden in Centrifugen ausgeschleudert, wieder aufgelöst, mit Spodium

bei 27° B. entfärbt; sodann wird die Lösung filtrirt, mit etwas Schwefelsäure versetzt, auf 35 bis 40° B. eingedampft und wieder in die Krystallisationsgefässe gelassen. Die schön krystallisirte Säure wird ausgeschleudert, getrocknet und gesiebt. Sie ist immer etwas blei- und schwefelsäurehaltig. Für pharmaceutische Zwecke löst man sie nochmals auf und lässt sie ohne Schwefelsäurezusatz in Thongefässen krystallisiren. Die Krystalle sind in Grösse und Form von denen der technischen Säure wesentlich verschieden. Was beim Absieben abfällt, wird auf Quetschmühlen gepulvert und kommt als präparirte Säure in den Handel. Es ist die unreinste Sorte.

Die Verwendung der Weinhefe als Rohmaterial ist die wichtigste Neuerung, welche die letzten 10 Jahre in der Weinsäuredarstellung gebracht haben. Bis jetzt ist diese Fabrikation besonders in Oesterreich-Ungarn heimisch. Sie wird sich wohl bald weiter Bahn brechen, denn der Verbrauch von Weinsäure in der Pharmacie, der Färberei und besonders in der Fabrikation von Kunstweinen nimmt immer zu, während die Production von Rohweinstein eine begrenzte ist und daher der Preis desselben immer mehr hinaufgeschraubt wird. Hr. Kurtz [1]) führt an, dass in Württemberg bei einer jährlichen Weinproduction von 300 000 Hl etwa 5 p. C. davon oder 15 000 Hl als Hefe keine oder — als Düngmittel von allerdings beträchtlichem Düngwerth — eine immerhin untergeordnete Verwerthung finden, während, nachdem $^5/_8$ als Presswein abgepresst worden sind, in dem Rückstand Weinstein bezüglich Weinsäure im Werthe von 17 000 bis 28 000 Thlr. enthalten ist.

Auch Hr. Nessler [2]) redet der Bereitung von Weinstein aus Weinhefe das Wort und empfiehlt, nachdem der Hefebrei abdestillirt (abgebrannt) worden sei, den Rückstand mit heissem Wasser auszuziehen und, um ein möglichst rasches Filtriren zu erreichen, die heisse Weinsteinlösung durch unten zugebundene Säcke zu giessen.

Nicht allein in der Weinhefe, auch in den Weintrestern ist noch viel Weinsäure enthalten. Die H.Hrn. Juette und de Pontèves [3]) verarbeiten die Trester so, dass sie dieselben zunächst der Destillation unterwerfen. Hierbei bildet sich eine gewisse Menge Traubenzucker, welcher durch Gährung in Alkohol übergeführt wird. Nach dem Decantiren der zuckerhaltigen Flüssigkeit wird Kalkmilch zugesetzt und der entstandene weinsaure Kalk in bekannter Weise verarbeitet. A. a. O. wird mitgetheilt, dass die Trestermenge, die bei der Production von

[1]) Kurtz, Württemberg. Gewerbebl. 1872, 161; Deutsche Industrieztg. 1872, 85; Wagn. Jahresber. 1872, 364. [2]) Nessler, Pol. Notizbl. 1870, 105; Wagn. Jahresber. 1870, 433. [3]) Juette und de Pontèves, Annales de génie civil 1867, 535; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 245.

1 Mill. Hl Wein zurückbleibt, 200 000 Kg Weinsäure im Werthe von 600 000 Francs liefere.

Zur Darstellung von reinem Weinstein aus dem Rohproduct wird dieses raffinirt, d. h. unter Anwendung von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Durch Neutralisiren der Auflösung einer bestimmten Menge Rohweinstein mit Normalnatronlauge pflegt man den Werth desselben zu bestimmen. Es ist bei der Darstellung von Weinsäure und reinem Weinstein wohl zu beachten, dass der rohe Weinstein ausser bisweilen betrügerischer Weise zugesetzten Fälschungsmitteln, wie Sand, stets weinsauren Kalk enthält, oft in sehr beträchtlicher Menge, wie aus einer Reihe von Analysen des Hrn. Sticht[1]) hervorgeht. Derselbe fand z. B. in blonden Rohweinsteinen folgende Procentzahlen:

Bezugsquelle	Spanien		Deutschland	
Weinstein	41·36	84·6	34	84·5
Weins. Kalk	52	10·4	33·8	7·8

in rothen Rohweinsteinen:

Bezugsquelle	Oporto			Messina		
Weinstein	90	62	48	75	75	84
Weins. Kalk	4	11·7	5·2	13	9	9

Die Mutterlaugen der Weinsäurekrystallisation werden immer reicher an Eisen, Schwefelsäure und anderen Verunreinigungen. In diesen Mutterlaugen entdeckte Ch. Kestner[2]) im Jahre 1822 die der Weinsäure isomere Traubensäure. Nach neueren Untersuchungen des Hrn. Jungfleisch[3]) bildet sich dieselbe neben inactiver Weinsäure, sobald gewöhnliche Weinsäure mit Wasser längere Zeit hindurch auf höherer Temperatur erhalten wird. Diese Umwandlung findet auch bei der industriellen Bereitung der Weinsäure immer statt, wenn bei dem Eindampfen der Lösungen nicht gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. In der Fabrik von Kestner zu Thann wird das Abdampfen der Lösungen im luftverdünnten Raum bei 50⁰ ausgeführt, und die Mutterlaugen enthalten weder Traubensäure noch inactive Weinsäure. In einer Fabrik bei Wien werden die Lösungen durch überhitzten Dampf eingeengt, wobei die Temperatur oft beträchtlich über 100⁰ steigt. Hier erleidet die Weinsäure die Umwandlung, und die Mutterlaugen enthalten bedeutende Mengen inactiver Weinsäure und ziemlich viel Traubensäure. In einer englischen Fabrik dampft man über freiem Feuer ein; hier ist der Verlust an Weinsäure noch beträcht-

[1]) Sticht, Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. XX, 447; Dingl. pol. J. CCI, 82. [2]) Kestner, Compt. rend. XXIX, 526 und 557; XXXI, 7 und 18. [3]) Jungfleisch, Bull. soc. chim. XXI, 146; Ber. chem. Ges. 1874, 186.

licher, die Mutterlaugen enthalten grosse Mengen der Umwandlungsproducte. Diese Mutterlaugen bilden ein lästiges Nebenproduct, besonders in Folge der Gegenwart von Thonerdesalzen. Wenn man sie mit Kreide versetzt, so fällt keineswegs Calciumtartrat, sondern ein Calcium-aluminium-Doppeltartrat, welches, mit frischem Calciumtartrat gemengt, wiederum Thonerde in den Gang der Fabrikation bringt, wodurch die Krystallisation der Mutterlaugen erschwert, ja verhindert wird.

Eine sehr ausgedehnte Verwendung findet die Weinsäure, wie bekannt, als Aetzbeize in der Färberei und Druckerei. Beim Bedrucken türkischrother Gewebe gehen jährlich viele Centner von Weinsäure (und Oxalsäure) als Kalkniederschläge in der Aetzküpe verloren, indem sie mit derselben als unbrauchbar weggeworfen werden. Hr. A. Müller hat mit anerkennenswerthem Streben gesucht, diese Säuren wieder nutzbar zu machen. Nach seinem Verfahren [1]) können sie in nahezu ursprünglicher Menge mit geringem Kostenaufwand wiedergewonnen werden. Ein roth oder blau gefärbtes Zeug, das an den zu bleichenden Stellen mit einem Gemenge von Weinsäure und Verdickungsmitteln bedeckt worden ist, verliert an den bedruckten Stellen seine Farbe, wenn es in ein Bad von Chlorkalk getaucht wird. Der Niederschlag in der Aetzküpe, welcher die Kalksalze der Weinsäure etc. enthält, muss zunächst analysirt werden, was in der Weise ausgeführt wird, dass zu 10 g des ausgewaschenen Niederschlags, die in Wasser suspendirt sind, soviel Normalschwefelsäure gefügt wird, bis alles Calcium als Sulfat gefällt ist, was durch Chlorbarium leicht zu erkennen ist. Der Niederschlag wird alsdann zu je 100 Kg in eiserne Gefässe gebracht, mit circa 50 l Wasser gemengt und unter Umrühren mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, wobei mit Dampf bis zum Sieden erhitzt wird. Die vom Gyps getrennte Flüssigkeit enthält 95 bis 98 p. C. der angewendeten Säure. Wenn Schwefelsäure darin ist, wird diese durch Bariumtartrat gefällt. Die Flüssigkeit kann nach dem Verdicken wieder direct zum Drucken benutzt werden, oder sie wird zur Krystallisation eingedampft. Hatte man statt Chlorkalklösung Chlornatron (*Eau de Labarraque*) benutzt, so ist die Weinsäure als Natriumsalz in Lösung und durch Zusatz von Chlorkalklösung wird einerseits Calciumtartrat gefällt, andererseits die ursprüngliche Bleichflüssigkeit wieder erzeugt.

Ein vorzügliches Verfahren zur Weinsäuredarstellung würde in der Anwendung von Kieselfluorwasserstoffsäure [2]) gegeben sein. Wenn man den Weinstein mit dieser Säure zersetzt, so erhält man neben der

[1]) Müller, Chem. Centralbl. 1871, 134 u 287; Dingl. pol. J. CC, 227; Deutsche Industrieztg. 1871, 183; Wagn. Jahresber. 1871, 818. [2]) Vergl. d. Ber. I., S. 315.

Weinsäurelösung unlösliches Kieselfluorkalium, eine Verbindung, aus der durch Behandeln mit Calciumcarbonat oder in der I. S. 318 d. Ber. beschriebenen Weise Kaliumcarbonat zu gewinnen ist, welches ein weit werthvolleres Product darstellt, als Kaliumsulfat oder -Chlorid. Aus der dabei erhaltenen Calciumverbindung lässt sich wiederum Kieselflusssäure gewinnen. Ein dahin gehendes Patent hat Hr. Kessler in der That bereits im Jahre 1858 genommen [1]), aber dies Verfahren hat sich wegen der Schwierigkeit der Darstellung der Kieselflusssäure keinen Eingang verschaffen können. Es ist sehr wünschenswerth, dass die nächste Zukunft eine einfache und sichere Bereitungsweise dieser Säure bringe.

Ueber die Bereitung und Anwendung der mannigfachen Salze der Weinsäure, welche in der Industrie und Pharmacie gebraucht werden, wie neutrales und saures Kaliumtartrat, Seignettesalz, Brechweinstein, ist nichts Neues von Belang zu berichten.

Citronensäure.

Die Citronensäure, $C_6H_8O_7$, ist eine dreibasische Säure und hat die Constitution $C_3H_4(OH)\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$; sie ist das hydroxylirte Substitutionsproduct einer Säure $C_3H_5(COOH)_3$. Dies ist die Formel der Tricarballylsäure, einer Verbindung, die in der That durch Reduction der Citronensäure zu erhalten ist. Es ist aber noch nicht gelungen, sei es von der Tricarballylsäure aus, sei es auf anderem Wege, die Citronensäure künstlich darzustellen.

Man ist also auf ihr Vorkommen in der Natur angewiesen. Sie tritt im Pflanzenreiche nicht selten auf; man findet sie besonders in Johannis-, Stachel-, Preisselbeeren und mehreren anderen säuerlich-süssen Früchten, in erheblicher Menge aber in den Citronen.

Die weitaus grösste Menge der Citronensäure wird aus Citronensaft dargestellt, der einen nicht unwichtigen Ausfuhrartikel der appenninischen und iberischen Halbinseln, Siciliens sowie einiger westindischer und der Sandwich-Inseln bildet. Der Saft wird aus den noch nicht völlig reifen Früchten der echten Citrone (*Citrus medica*), der Limone (*C. Limonum*) und der Bergamotte (*C. Bergamia*) durch Auspressen gewonnen. Der Werth des Saftes variirt sehr; sein Gehalt an Citronensäure sollte 6 bis 7 p. C. betragen. Ausserdem findet sich im Handel noch eingedickter Citronensaft, der bis auf 23 bis 25° B. concentrirt ist und etwa 23 p. C. Säure enthält. Der Saft wird bis-

[1]) Vergl. A. W. Hofmann, Reports by the Juries, London 1863, 112.

weilen, besonders durch Zusatz von Schwefelsäure, verfälscht und sein Volumgewicht wird durch Zusatz von Kochsalz oder Seewasser beim Eindampfen erhöht. Aus dem Citronensaft wird in der Regel nach dem schon von dem Entdecker der Citronensäure, dem grossen Scheele[1]), angegebenen Verfahren durch Zusatz von Kreide und Kalkmilch schwerlösliches citronensaures Calcium, $(C_6H_5O_7)_2\,Ca_3 + 4\,H_2O$, gefällt, und dieses durch Schwefelsäure zersetzt. Die wässerige Lösung der Säure wird zur Krystallisation eingedampft, und die Säure mehrfach umkrystallisirt.

Es ist leicht einzusehen, dass es einfacher und vortheilhafter ist, in unseren Fabriken citronensaures Calcium zu verarbeiten, welches an Ort und Stelle der Gewinnung aus frischem Citronensaft bereitet worden ist. Dies geschieht jetzt auch in der That sehr häufig. Der citronensaure Kalk des Handels enthält gewöhnlich zwischen 80 und 90 p. C. reines Calciumcitrat und erfordert nach Verhältniss 60 bis 70 Pfund Schwefelsäure von 60^0 B. auf den Centner zur Zersetzung. Die vom Gyps abfiltrirte Lösung der Citronensäure wird je nach der Krystallisation, welche man zu erzielen wünscht, auf 35 bis 37^0 B. eingedampft und dann erkalten gelassen. Die Krystalle müssen bei mässiger Temperatur getrocknet werden, da sie sonst (sie schmelzen schon bei 100^0 in ihrem Krystallwasser) leicht verwittern. Es kommt aber, wie Hr. G. Schnitzer[2]) mittheilt, oft halbzersetzter citronensaurer Kalk im Handel vor, besonders unter der Waare, welche aus Sicilien bezogen wird, während aus Spanien kommender sich lange unzersetzt aufbewahren lassen soll. Die Schuld jener Zersetzung dürfte in der mangelhaften Darstellungsweise des Kalksalzes zu suchen sein. Es ist dabei von Wichtigkeit, dass der erwärmte Saft nur bis zur schwach sauren Reaction mit Kalk oder Kreide neutralisirt werde, weil durch einen Ueberschuss an Kalk auch die Gährung erregenden Bestandtheile des Saftes mit niedergeschlagen werden. Es ist hierbei indess zu bemerken, dass Citronensaft durch Kalk überhaupt nicht vollständig zu neutralisiren ist, besonders wenn der Saft während des Kalkzusatzes erhitzt wird. Die Ursache dieses Verhaltens ist noch nicht aufgeklärt. Vielleicht ist die Gegenwart von Phosphorsäure, oder von phosphorsaurem Eisen oder Aluminium von Einfluss[3]). Wenn der Niederschlag von citronensaurem Calcium, nach Entfernung der darüber stehenden Flüssigkeit, noch einmal mit warmem Wasser (Calciumcitrat ist in kaltem Wasser löslicher, als in heissem. Nach Bestimmungen des Hrn. Warington löst sich 1 Gew.-Thl. in 1180 Gew.-Thln. Wasser von 14^0 und in 1730 von 90^0 bis 100^0) ausgewaschen und dann, wenn möglich,

[1]) Scheele, Opuscula II, 181. [2]) Schnitzer, Dingl. pol. J. CLXXXV, 42; Deutsche Industrieztg. 1867, 457. [3]) Vergl. Warington, Journ. chem. soc. 1875, 937.

centrifugirt und rasch an der Sonne oder in luftigen Räumen gut getrocknet wird, so erhält man eine Waare, die lange unzersetzt aufbebewahrt werden kann, falls nicht während des Transports oder in den Lagerräumen von Neuem Feuchtigkeit dazu tritt.

Es hat nicht an Vorschlägen gefehlt, anstatt des Calciumsalzes das Citrat eines anderen Metalles zu verarbeiten. So empfiehlt Hr. Perret [1]) aus dem frischen Saft citronensaures Magnesium darzustellen und dieses an die Fabriken zu liefern. Es wird hierdurch indess die Darstellung der Säure umständlicher und schwieriger. Das Rohmaterial muss alsdann vorher in ein anderes citronensaures Salz verwandelt werden, welches, durch Schwefelsäure zersetzt, einen unlöslichen Rückstand neben freier Citronensäure hinterlässt. Wendet man hierzu Chlorcalcium, oder, wie Hr. R. Wagner vorschlägt, Chlorbarium an, so erhält man neben dem Calcium- oder Bariumsalz Chlormagnesium, eine Verbindung, die sich nur wenig verwerthen lässt.

Hr. Schnitzer [2]) empfiehlt deshalb eine Methode, nach welcher nutzbarere Nebenproducte zu erhalten sind. Er combinirt die Darstellung von Citronensäure mit der von Essigsäure und Bittersalz. Wenn man das citronensaure Magnesium durch essigsaures Calcium zersetzt, so bekommt man eine Fällung von citronensaurem Calcium, das in gewöhnlicher Weise weiter zu verarbeiten ist. Das dabei entstandene Magnesiumacetat dient dann, durch Schwefelsäure zersetzt, zur Darstellung von Essigsäure. Der Rückstand von der Destillation der Essigsäure liefert durch Umkrystallisiren reines Bittersalz. Es sind natürlich die localen Verhältnisse immer maassgebend, ob dies Verfahren mit Vortheil eingeschlagen werden kann.

Von anderen Früchten hat man bisweilen die Johannisbeeren zur Darstellung von Citronensäure benutzt, was wohl zuerst von Hrn. Tilloy [3]) geschehen ist. Die Früchte werden zerquetscht und der ausgepresste Saft der Gährung unterworfen. Nach Beendigung derselben wird der gebildete Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstand mit Kreide citronensaures Calcium gefällt, welches wie gewöhnlich weiter verarbeitet wird. 100 Pfd. dieser Frucht liefern ausser dem Weingeist etwa 1 Pfd. Citronensäure. Hr. Gräger [4]) empfiehlt die Darstellung von Citronensäure aus Preisselbeeren, welche (neben 0·25 bis 0·33 p. C. Aepfelsäure) 1·25 bis 1·33 p. C. Citronensäure enthalten. Aus dem in den Beeren sich findenden Zucker soll Alkohol oder Essig gewonnen werden.

Die im Handel vorkommende Citronensäure ist nicht selten verfälscht. Die wichtigste Verfälschung derselben ist die mit Weinsäure. Man kann diese dadurch nachweisen, dass man eine concentrirte wäs-

[1]) Perret, Wagn. Jahresber. 1866, 285. [2]) Schnitzer, a. a. O. [3]) Tilloy, Journ. Pharm. [2], XIII, 305. [4]) Gräger, N. Jahrb. f. Pharm. 1873, XXXIX, 193.

serige Lösung der Krystalle macht und durch Zusatz von Kalilösung einen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium hervorruft. Die H.Hrn. Chapman und Smith [1]) empfehlen folgende Probe zur Unterscheidung von Citronensäure und Weinsäure, die auch zur Entdeckung der letzteren neben der ersteren dienen kann. Fügt man ein citronensaures Salz zu einer stark alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat und erhitzt zum Sieden, so wird die Lösung allmälig grün und behält diese Farbe bei weiterem Erhitzen. Wird aber statt des citronensauren ein weinsaures Salz hinzugefügt, so scheidet sich sofort Mangansuperoxyd ab; die Weinsäure reducirt Mangansäure in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit, während Citronensäure dies nicht vermag. Nach Hrn. Wimmel [2]) ist dies jedoch nicht ganz zuverlässig, da die Citronensäure auch die Mangansäure in alkalischer Lösung reducirt, nur etwa 100 Mal schwächer, als die Weinsäure. Hr. Blacher [3]) empfiehlt ein auf die Schwerlöslichkeit des weinsauren Magnesiums gegründetes Verfahren. Man erhitzt 2 g der zu prüfenden Säuren mit 1 g Magnesiumcarbonat und 20 g Wasser zum Sieden. Entsteht eine Abscheidung, so ist viel Weinsäure zugegen. Bleibt die Lösung klar, so fügt man nach dem Erkalten 60 g 90procentigen Weingeist hinzu und schüttelt. Erfolgt auch nun keine Trübung, so ist keine Weinsäure zugegen, da weinsaures Magnesium in der alkoholischen Lösung unlöslich ist.

Die grösste Menge Citronensäure wird in der Baumwolldruckerei, theils um Farben zu erhöhen, theils als Aetzbeize, verbraucht. Ferner findet sie in pharmaceutischen Präparaten und wegen ihres angenehm sauren Geschmacks als Limonade und Zusatz zu Speisen mannigfache Anwendung.

Auf dem Gebiete der aromatischen Säuren sind entsprechend der raschen Entwickelung, welche die Chemie der Benzolderivate überhaupt während des letzten Decenniums erfahren, einige ganz neue Industriezweige ins Leben gerufen worden. Ausser der Technik der Benzoesänre ist namentlich die noch ganz junge, aber bereits sehr ausgedehnte Industrie der Salicylsäure und der Phtalsäure zu verzeichnen.

Benzoësäure. — Anhang: Naphtoësäure.

Wie die Ameisensäure die einfachste einbasische Säure in der grossen Gruppe der organischen Verbindungen ist, welche man als Fett- oder steatische Körper zu bezeichnen pflegt, so ist ihr entsprechendes Glied

[1]) Chapman u. Smith, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 158. [2]) Wimmel, Zeitschr. anal. Chem. VII, 264. [3]) Blacher, Journ. Pharm. d'Anvers XXIII, 443.

in der Gruppe der aromatischen Verbindungen die Benzoësäure $C_7H_6O_2$. Diese ist phenylirte Ameisensäure oder das Monocarboxylsubstitutionsproduct des Benzols: $C_6H_5 . COOH$.

Diese einfache Constitution macht es erklärlich, dass man ihrer Bildung sehr häufig begegnet und dass sie in mannigfaltigster Weise künstlich erzeugt werden kann. Aber auch in der Natur findet sie sich in vielen Vegetabilien vor. Ja, sie ist die erste Säure, welche in reinem Zustande direct aus pflanzlichem Material dargestellt worden ist. Sicher hat sie bereits im Jahre 1608 Blaise de Vigenère durch Sublimation aus Benzoëharz erhalten. Sie wird, oft begleitet von Zimmtsäure, in vielen Harzen und wohlriechenden Balsamen, besonders im Benzoëharz, angetroffen, ferner in den Früchten, Rinden und Samen der Glieder vieler Pflanzenfamilien.

Für medicinische Zwecke muss die Benzoësäure durch Sublimation aus Benzoësäure dargestellt werden, da ihr alsdann Spuren eines flüchtigen, stark vanilleartig riechenden Oeles anhaften, dessen Beimengung von nicht unwesentlicher Bedeutung zu sein scheint. Die Benzoë ist ein aus der Rinde des auf den Sundainseln und in Siam einheimischen *Styrax Benzoïn Dryand.* ausfliessendes Harz und kommt je nach dem äusseren Ansehen als *Benzoë in lacrymis*, *B. in massis* und *B. amygdaloïdes* in den Handel.

Ueber die Darstellung und das Vorkommen der Benzoësäure in dem Benzoëharz liegt eine neuere, ausführliche Arbeit von Hrn. J. Löwe[1]) vor. Die Annahme, dass die Benzoësäure in dem Benzoëharz fertig gebildet und frei enthalten sei, ist, wie Hr. Löwe constatirt, irrig; ein grosser Theil der Säure erzeugt sich erst beim Schmelzen des Harzes unter Bildung von Wasser. Sie ist kein Product der Oxydation, denn beim Erhitzen von Benzoëharz an der Luft und in sauerstofffreier Atmosphäre wurden von Hrn. Löwe stets gleiche Mengen Säure, etwa 14 bis 15 p. C., erhalten. Nur ein gewisser Theil Säure ist aus dem Benzoëharz durch Behandeln desselben mit weingeistiger Natronlauge oder durch Lösen desselben in Alkohol, Fällen mit Wasser und Krystallisation der heissen wässerigen Lösung auszuziehen. Die grössere Menge Säure bildet sich erst bei der Sublimation des Harzes bei einer Temperatur von etwa 165^0.

Zur Gewinnung der Säuren durch Sublimation dient, wie Hr. Löwe hervorhebt, am praktischsten der seiner Zeit von Hrn. Mohr zu diesem Zwecke angegebene einfache Papier-Apparat; wenigstens sind Bedeckungen von Pappe oder gar Holzkasten zum Auffangen des Sublimats nicht so geeignet, denn da bei dem Schmelzprocess des Benzoëharzes eine andauernde Wasserbildung stattfindet, so haben alle festeren

[1]) Löwe, J. pr. Chem. CVIII, 257; Chem. Centralbl. 1870, 211; Wagn. Jahresber. 1870, 259.

Bedeckungen den Nachtheil, dass sie dieses Wasser aufsaugen, in welchem dann die sich ansetzende Säure verflüssigt wird und bei dessen Verdunsten in Krusten statt in Nadeln zurückbleibt. Ein kegelförmiger Hut von zusammengerolltem Filtrirpapier, wie ihn Hr. Mohr angegeben hat, gestattet dagegen leicht den heissen Wasserdämpfen den Durchgang, während die Benzoësäure die Papierwand nicht zu durchdringen vermag. Die Wasserdämpfe erleichtern die Sublimation der Säure. Um eine bestimmte Temperatur einhalten zu können, empfiehlt Hr. Löwe, ein flaches cylindrisches oben offenes Gefäss von Eisen- oder Kupferblech an der Seite mit einer Düse zu versehen, welche ein Stück einer weiten Glasröhre in schiefer Stellung festhält und zur Aufnahme des mit einem Kork zu befestigenden Thermometers dient. Dieser soll bis fast über die Mitte der Schale reichen. Es soll dieses Gefäss als Luftbad dienen und schliesst sich mittelst Bajonetverschluss an das zweite Gefäss an, welches zur Aufnahme des Harzes bestimmt ist.

Wenn das Harz vor der Sublimation durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und Fällen mit Wasser gereinigt ist, so erhält man, selbst bei höheren Temperaturen, als der Schmelzpunkt der Benzoësäure ist, ein reineres und ungefärbtes Product, da hierbei nicht, wie es beim rohen Harz der Fall ist, brenzliche Producte sich bilden können. Die reinste und schönste Benzoësäure erhält man bei nur einmaliger Sublimation unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure. In diesem Verfahren löst man bei gewöhnlicher Temperatur 1 Gew.-Thl. rohes Benzoëharz in einer flachen Bleischale in 1 Gew.-Thl. concentrirter reiner Schwefelsäure, stellt dann dies Bleigefäss in das kupferne oder eiserne Sublimationsgefäss, versieht den Apparat mit der üblichen Bedeckung und erhitzt anfangs ganz gelinde, damit die Masse austrocknet; dann erst steigert man die Temperatur. Man erhält auf diese Art, selbst bei 170°, unter Entwickelung von schwefliger Säure völlig weisse, glänzende lange Nadeln der Säure, welcher ein schwacher aromatischer Geruch anhaftet. Hr. Löwe erhielt bei Anwendung von 15 g rohem Harz eine Ausbeute von 2·2 bis 2·5 g. Die reichste Ausbeute liefert im Allgemeinen das gewöhnliche Benzoëharz; die Mandelbenzoë (*Benz. amygd.*) giebt nur $^1/_3$ der Ausbeute von ersterem. Die feine Benzoë (*Benz. in granis*) liefert nur äusserst wenig Säure.

Um die Benzoesäure auf nassem Wege zu gewinnen, bedient man sich des in seinen Grundzügen bereits von Scheele[1]) angegebenen Verfahrens. Man mischt gleiche Theile gepulverter Benzoë und Kalkhydrat recht innig zusammen, kocht das Gemenge einige Stunden mit 40 Gew.-Thln. Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand mit siedendem Wasser aus, dampft die Flüssigkeiten bis auf etwa $^1/_3$ des ursprüng-

1) Scheele, Opusc. II, 23.

lichen Volums ein und fällt die Benzoësäure mittelst Salzsäure. Buchholz[1]) empfiehlt die Anwendung von $^1/_4$ Gew.-Thl. krystallisirter Soda an Stelle des Kalkhydrats. Dadurch wird aber auch Harz in Lösung gebracht, da das Harznatron nicht wie der Harzkalk in Wasser unlöslich ist, und dies kann nur durch vorsichtige fractionirte Fällung von der Benzoësäure getrennt werden.

Unter den vielen künstlichen Bildungsweisen der Benzoësäure steht für praktische Zwecke die aus Hippursäure obenan. Die im Harn aller grasfressenden Thiere reichlich vorhandene Hippursäure spaltet sich, wie Dessaignes[2]) zuerst beobachtet hat, beim Kochen mit wässerigen Säuren oder Alkalien, sowie bei der Fäulniss mit stickstoffhaltigen Körpern unter Wasseraufnahme in Glycocoll und Benzoësäure. Pferde- und Kuhharn wird entweder längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, oder man lässt ihn faulen, fällt mit Kalkmilch, filtrirt, dampft das Filtrat ein und fällt daraus die Säure mit Salzsäure. Zur Reinigung wird sie nochmals unter Zusatz von etwas Chlorkalk in dünner Kalkmilch gelöst, aus der Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Die so dargestellte Säure (*ac. benzoicum ex urina*) riecht stets etwas nach Harn, und darf zu medicinischen Zwecken nicht verwendet werden.

Nach Mittheilungen des Hrn. C. J. Kaufmann[3]) werden in seiner Fabrik zu Königsberg in Ostpreussen, wo die dort gebräuchliche Fütterung der Pferde und des Rindviehs sich für die Gewinnung von Benzoësäure besonders günstig erweist, jährlich 70 Ctr. reiner Säure gewonnen. Zur Gewinnung dieser Menge bedarf es nicht weniger als 35 000 Ctr. Jauche von Pferden und Rindern, zur Verdampfung der Masse mehrerer Schiffsladungen Heizmaterial und etwa 1000 Ctr. einer kräftigen Salzsäure[4]).

Ein Ausgangspunkt zur Darstellung von Benzoësäure im Grossen ist ferner das Naphtalin. Dieser billig zu beschaffende Kohlenwasserstoff liefert bei der Oxydation Phtalsäure, deren Calciumsalz beim Erhitzen mit Kalkhydrat auf 330 bis 350^0 unter möglichstem Luftabschluss in die Calciumverbindungen der Kohlensäure und der Benzoësäure zerfällt:

$$2\,C_8H_4O_4Ca + Ca(OH)_2 = (C_7H_5O_2)_2Ca + 2\,CO_3Ca.$$

Bei der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin entsteht ein Chloradditionsproduct desselben, welches leichter zu Phtalsäure oxydirt wird, als das Naphtalin selbst, und ausserdem das Material zu einem rothen Farb-

[1]) Buchholz, Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. IX, 340. [2]) Dessaignes, Ann. Chim. Phys. [3], XVII, 50. [3]) Kaufmann, Dingl. pol. J. CC, 244; Wagn. Jahresber. 1871, 378. [4]) Vorzüglich schöne Proben von auf diese Weise dargestellter Benzoësäure aus der Fabrik des Hrn. Kaufmann, sowie aus derjenigen der H.Hrn. Furtenbach und Oelhafen in Reichelsdorf bei Nürnberg sind zur Zeit in der wissenschaftlichen Ausstellung in London zu sehen.

stoff. Deshalb behandeln die H.Hrn. P. und E. Depouilly[1]), welche zuerst diese Darstellung der Benzoësäure aus Naphtalin in Vorschlag gebracht haben, das Naphtalin zunächst mit Kaliumchlorat und Salzsäure in der Kälte. Dabei entsteht ein Gemenge von Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, Chlornaphtalintetrachlorid, $C_{10}H_7ClCl_4$, und wenig flüssigem Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$. Letzteres wird durch Abpressen entfernt und der Rückstand im Wasserbade mit Salpetersäure erwärmt, wodurch das Naphtalintetrachlorid in Phtalsäure und Oxalsäure:

$$C_{10}H_8Cl_4 + 2H_2O + O_6 = C_2H_2O_4 + C_8H_6O_4 + 4HCl,$$

das Chlornaphtalintetrachlorid in Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, verwandelt wird. Dem sich absetzenden Gemenge beider Körper wird die Phtalsäure durch kochendes Wasser entzogen; sie wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Dichlornaphtochinon kann durch Behandeln mit Alkohol und Kalilauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure in rothes Chloroxynaphtochinon (Chloroxynaphtalinsäure) $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$ übergeführt werden, welche Verbindung als Färbematerial zu verwerthen ist. Aus der Phtalsäure wird nach der oben angegebenen Reaction Benzoësäure gebildet.

In anderer Weise hat man, vom Naphtalin ausgehend, nach einem von Laurent herrührenden Verfahren die Darstellung von Benzoësäure in der Fabrik der H.Hrn. Laurent und John Casthelaz zu Paris[2]) bewirkt. Es wird dort das Naphtalin ebenfalls zunächst in Naphtalintetrachlorid und dieses in Phtalsäure übergeführt. Aus dieser wird dann aber das Ammoniumsalz dargestellt, welches durch trockne Destillation in Phtalimid, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH$, umgewandelt wird. Das Phtalimid geht durch Destillation mit zu Pulver gelöschtem Kalk in Benzonitril über:

$$C_8H_5O_2N + Ca(OH)_2 = C_7H_5N + CaCO_3 + H_2O.$$

Durch Kochen mit Aetznatronlauge wird das Benzonitril unter Ammoniakentwickelung in benzoësaures Natrium übergeführt, aus dessen Lösung durch Salzsäure die Benzoësäure gefällt wird:

$$C_7H_5N + NaHO + H_2O = C_7H_5NaO_2 + NH_3.$$

Man sieht, dass der Process sehr viele Operationen verlangt und der fabrikmässigen Ausführung desselben dürften sich wohl finanzielle Schwierigkeiten entgegenstellen, so lange die Chloroxynaphtalinsäure als Farbstoff keine grössere industrielle Bedeutung erlangt. Die Ursache davon, dass das scheinbar einfachere Verfahren der Verarbeitung von phtalsaurem Calcium in der Fabrik von Castelhaz nicht befolgt

[1]) P. u. E. Depouilly, Bull. soc. chim. III, 163, 469; Jahresber. d. Chem. 1865, 328. [2]) Laurent u. Casthelaz, Dingl. pol. J. CLXXXV, 480; Deutsche Industrieztg. 1867, 336; Monit. scientif. 1867, 346; Wagn. Jahresber. 1867, 311.

worden ist, liegt wohl darin, dass der genauen Einhaltung der Temperatur, welche zur Umwandlung des phtalsauren in benzoësaures Calcium erforderlich ist, im Grossen sich erhebliche Schwierigkeiten darbieten.

Hr. Vohl[1]) macht darauf aufmerksam, dass dies Verfahren zur Darstellung von grossen Mengen Phtalsäure an manchen Uebelständen leidet. Die Darstellung der Chlornaphtaline ist wegen massenhafter Entwickelung von Chlorgas, Salzsäure und Euchlorin eine höchst lästige und die Gesundheit gefährdende; die Anwendung von Kaliumchlorat vertheuert die Darstellung sehr. Er empfiehlt daher, das Naphtalin direct zu oxydiren. Gleichzeitig mit ihm hat Hr. Lossen[2]) Oxydationsversuche angestellt, die mit den Vohl'schen übereinstimmen. Man kann sowohl mit Braunstein und Schwefelsäure als auch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiren. Letzteres soll vortheilhafter sein, da sich dabei als Nebenproduct ein Farbstoff, Naphtylcarmin, bildet, und weil das Chromoxyd wieder in Kaliumbichromat verwandelt werden kann. Es werden 12 Gew.-Thle. Naphtalin in 109 Gew.-Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst; dazu setzt man in kleinen Portionen 89 Gew.-Thle. feingepulvertes Kaliumbichromat und kocht mit Wasser, bis Kohlensäure aufhört sich zu entwickeln. Man übersättigt mit Soda, filtrirt von dem abgeschiedenen Chromoxyd, scheidet mit Salzsäure den Farbstoff aus und dampft ein. Zuerst scheidet sich Glaubersalz, dann Kochsalz ab und aus der Mutterlauge erhält man beim Eindampfen die Phtalsäure.

Benzonitril lässt sich noch auf andere Weise als aus Phtalimid erhalten. Ein Verfahren, das sich zu einer Darstellungsmethode eignen möchte, besteht in der zuerst von Hrn. Merz[3]) ausgeführten Destillation von benzolsulfosaurem Kalium — ein Salz, dessen Säure aus Benzol und rauchender Schwefelsäure unschwer zu erhalten ist — mit Cyankalium, wobei sich Benzonitril nach folgender Gleichung bildet:

$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3.$$

Das Nitril ist durch Kochen mit Alkalien leicht in Benzoësäure umzuwandeln. Die Ausbeute, welche Hr. Merz an Benzoësäure erhielt, betrug etwa $^1/_3$ der theoretischen Menge.

Von den übrigen Bildungsweisen der Benzoësäure wollen wir nur kurz einige noch erwähnen. Sie entsteht, wie Hr. V. Meyer[4]) gezeigt hat, wenn ein inniges Gemisch gleicher Molecüle ameisensauren Natriums und benzolsulfosauren Kaliums einige Minuten lang im Schmelzen erhalten wird. Die Reaction verläuft in folgendem Sinne:

$$C_6H_5.SO_3K + H.COONa = HKSO_3 + C_6H_5.COONa.$$

[1]) Vohl, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 338. [2]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. CXLIV, 71. [3]) Merz, Zeitschr. f. Chem. 1868, 33. [4]) Meyer, Ber. chem. Ges. 1870, 112.

Bittermandelöl, C_7H_6O, der Aldehyd der Benzoësäure, geht schon beim Stehen an der Luft, rascher durch Behandeln mit Oxydationsmitteln, unter Wasserstoffentwickelung durch Schmelzen mit Kalihydrat (Liebig und Wöhler), unter Bildung von Benzylalkohol beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (Cannizzaro) in Benzoësäure über. Sie ist ferner ein Oxydationsproduct aller Benzolderivate, welche, wie z. B. Toluol, Chlorbenzyl etc., nur eine Seitenkette enthalten, und ein Spaltungsproduct vieler anderer Körper.

Man hat sich bemüht, Bittermandelöl im Grossen darzustellen, um es in Benzoësäure überzuführen. Dies geschieht nach den Notizen des Hrn. Alfraise [1]) in der Fabrik des Hrn. Dalsace zu St. Denis. Das dort eingeschlagene Verfahren gründet sich auf die Arbeiten Hrn. Cannizzaro's über den Benzylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor auf Toluol in der Hitze wird Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, bereitet, durch Behandeln desselben mit Kaliumacetat der Essigsäure-Benzyläther, $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O$, aus welchem durch die Einwirkung von Kalkhydrat Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2.OH$, sich bildet. Dieser Körper wird durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure in Bittermandelöl, $C_6H_5.CHO$, übergeführt. Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge spaltet sich dieses in benzoësaures Kalium und Benzylalkohol, welch letzterer wieder oxydirt wird:

$$2\,C_6H_5.CHO + KHO = C_6H_5.COOK + C_6H_5.CH_2.OH.$$

Directe Oxydation des Toluols oder Benzylchlorids ist einfacher.

Die bekannten charakteristischen Eigenschaften der Benzoësäure machen eine Verfälschung derselben selten; jedoch hat man Asbest, Kreide, Gyps und Zucker darin angetroffen. Die drei ersten Körper bleiben beim Verflüchtigen auf dem Platinblech zurück; der Zucker verräth sich beim Erhitzen durch Kohleausscheidung.

Die medicinische Anwendung der Benzoësäure ist gering; doch hat man in neuerer Zeit öfter Indicationen für ihren Gebrauch aufgestellt [2]). Beim Menschen wirkt sie nur in ganz grossen Dosen eingenommen toxisch. Sie wird im thierischen Organismus in Hippursäure, zum Theil auch durch Oxydation in Bernsteinsäure umgewandelt, was von Wöhler, Meissner u. A. nachgewiesen worden ist.

Die Benzoësäure ist ein vorzügliches Desinfections- und conservirendes Mittel, da sie die Eiweissstoffe coagulirt, ohne Geruch und Geschmack und nicht giftig ist [3]).

In sehr erheblicher Menge wird in den letzten Jahren die Säure in der Theerfarbenindustrie gebraucht, wo sie, nach einem Patent von Hrn. Wanklyn, besonders zur Ueberführung des Rosanilins in Blau dient.

1) Alfraise, Monit. scientif. 1868, 411. 2) Vergl. A. u. Th. Husemann, Die Pflanzenstoffe, Berlin 1871, 658. 3) Vergl. weiter unten: Salicylsäure, S. 437.

Anhang: Naphtoësäure.

In der eben erwähnten Anwendung der Benzoësäure in der Anilinfarbenindustrie vermag dieselbe mit Vortheil durch die Naphtoësäure ersetzt zu werden. Diese Säure steht in demselben Verhältniss zum Naphtalin, wie die Benzoësäure zum Benzol; sie ist das Monocarboxylsubstitutionsproduct des Naphtalins, also $C_{10}H_7.COOH$. Eine Säure dieser Zusammensetzung erhielt zuerst Hr. A. W. Hofmann [1]) aus dem oxalsauren Naphtylamin. Wenn dieses Salz destillirt wird, so findet sich im Destillat reichlich Naphtylformamid, $C_{10}H_7.CO.NH_2$. Dies verliert beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure Wasser und das resultirende Nitril, $C_{10}H_7.CN$, kann durch Kochen mit Alkalien in Naphtoësäure übergeführt werden.

In einer anderen Weise, die fabrikmässig ausgeführt werden kann, haben später die H.Hrn. Merz und Mühlhäuser [2]) die beiden Modificationen des Cyannaphtalins und daraus die beiden Naphtoësäuren (α- und β-) dargestellt. Wenn man 2 Gew.-Thle. naphtalinsulfosaures Kalium (oder Natrium) innig mit 1 Gew.-Thl. Cyankalium mischt und das Gemisch der trocknen Destillation unterwirft, so bekommt man im Destillat rohes Cyannaphtalin, während Kaliumsulfit im Rückstand bleibt:

$$C_{10}H_7.SO_3K + KCN = C_{10}H_7.CN + K_2SO_3.$$

Die Darstellung der Naphtalinsulfosäure, welche in der Fabrik von Kunheim & Co. in Berlin schon seit längerer Zeit für andere Zwecke im Grossen dargestellt wird, bietet keine Schwierigkeit. Es wird Naphtalin mit gleich viel concentrirter Schwefelsäure im Dampfbade unter häufigem Umrühren auf 100^0 erhitzt; nach einigen Stunden wird noch intactes Naphtalin durch Wasser abgeschieden, freie Schwefelsäure aus der Lösung durch Kalkmilch entfernt, und mit Soda das Natriumsalz der Säure dargestellt.

Die H.Hrn. Merz und Mühlhäuser rathen, nicht zu grosse Quantitäten des Salzgemisches auf einmal zu destilliren, oder im Inneren der Destillirgefässe Rührvorrichtungen anzubringen, um eine möglichst gleichförmige Erwärmung zu erzielen.

Das rohe Cyannaphtalin wird einer neuen Destillation unterworfen. Der grössere Theil siedet bei 300^0. Die ersten stark naphtalinhaltigen Partien erstarren rasch. Es folgt dann als Hauptproduct flüssig bleibendes Cyanür, welches eine strohgelbe Farbe und lebhaft

[1]) Hofmann, Berl. akad. Ber. 1866, 684; Liebig's Ann. d. Chem. CXLII, 127. [2]) Merz u. Mühlhäuser, Ber. chem. Ges. 1870, 709; Dingl. pol. J. CXCVIII, 239; Wagn. Jahresber. 1870, 256.

grüne Fluorescenz zeigt. Im Rückstand bleiben sehr hoch siedende schwarze Massen, welche noch Cyanverbindungen enthalten.

Wenn das so erhaltene Gemisch von α- und β- Cyannaphtalin mit Alkalien oder Salzsäure gekocht wird, so bilden sich die beiden Naphtoësäuren.

Es ist am zweckmässigsten, alkoholische Lösungen anzuwenden und in geschlossenen Gefässen zu operiren. Man erhitzt 5 bis 6 Stunden lang in einem Digestor 1 Gew.-Thl. Cyannaphtalin und 1 Gew.-Thl. Aetznatron mit 4 bis 5 Gew.-Thln. Alkohol. Bei dieser Zersetzung unter Verschluss bilden sich fast gar keine braune secundäre Producte, welche die Naphtoësäure sonst zu verunreinigen pflegen.

Wenn alles Cyanür zersetzt ist, so treibt man den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und filtrirt von etwas Ungelöstem (Naphtalin). Wenn man mit reinem Cyannaphtalin operirt hatte, so fällt man unmittelbar mit Salzsäure. Die präcipitirte Naphtoësäure bildet eine schöne weisse Masse, die ausgewaschen und getrocknet wird.

Die Säure aus rohem Cyannaphtalin hat eine graue Farbe. Man muss in diesem Fall die alkalische Lösung nicht sogleich fällen, sondern zunächst genau neutralisiren, mit Thierkohle kochen, filtriren und kalt mit einer Lösung von Kaliumpermanganat vermischen. Dieses reagirt langsam in der Kälte, etwas rascher beim Erwärmen und verbrennt die färbenden Stoffe. Wird das Filtrat vom Manganniederschlage jetzt mit Salzsäure übersättigt, so erhält man eine schön weisse Säure.

Um die Naphtoësäure zu krystallisiren, dient am besten verdünnter Weingeist oder Benzol; Wasser löst zu wenig auf. Die α-Naphtoësäure schmilzt bei 160^0; die β-Säure bei 184^0. Beide destilliren über 300^0.

Die Versuche von Hrn. Girard, sowie von Hrn. Mylius in Basel, um bei der Umwandlung des Fuchsins in Blau die Benzoësäure durch die weniger theure Naphtoësäure zu ersetzen, haben gezeigt, dass die letztere ein mindestens ebenso schönes und feueriges Blau liefert wie die Benzoësäure.

Hervorzuheben ist noch, dass Hr. O. Witt [1]) bei der eben beschriebenen Darstellungsweise der Naphtoësäure, auf Vorschlag des Hrn. Prof. E. Kopp, das Cyankalium mit Vortheil durch gelbes Blutlaugensalz ersetzt hat. Abgesehen davon, dass die Ausbeute grösser und die Naphtoësäure gleich reiner ist, liegt auch in der grösseren Billigkeit und Unschädlichkeit des Ferrocyankaliums ein Vorzug vor dem Cyankalium, dessen häufiger Gehalt an Kaliumcyanat ebenfalls nachtheilig ist.

[1]) Witt, Ber. chem. Ges. 1873, 448.

Salicylsäure.

Wenn in der Phenylgruppe der Benzoësäure ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe (OH) substituirt wird, so entsteht Oxybenzoësäure, $C_6H_4(OH).CO.OH$. Den heutigen Anschauungen über die Constitution der aromatischen Körper gemäss sind von dieser Verbindung, da sie ein zweifach substituirtes Benzol darstellt, drei isomere Modificationen möglich. Dieselben sind in der That alle drei bekannt. Eine von ihnen, die Orthooxybenzoësäure, d. h. eine Oxybenzoësäure, in welcher die Hydroxyl- und die Carboxylgruppe zwei benachbarte Wasserstoffplätze des Benzolmolecüls einnehmen, ist die Salicylsäure.

Die engen Beziehungen, in welchen diese Säure einerseits zum Indigo, andererseits zum Phenol steht, haben viele Chemiker veranlasst, sich eingehend mit ihrem Studium zu beschäftigen. Die letztere Beziehung hat ihr in jüngster Zeit durch die werthvollen Untersuchungen des Hrn. H. Kolbe eine bedeutende technische Wichtigkeit verliehen.

Die Salicylsäure ist im Jahre 1838 von Piria [1]) und von Ettling [2]) entdeckt worden. Diese Chemiker erhielten sie durch Oxydation des Salicylaldehyds, der, unter dem Namen „salicylige Säure" bekannt, in den Spiräaarten vorkommt und aus einigen Glucosiden zu erhalten ist. Die H.Hrn. Löwig und Weidmann [3]) wiesen 1840 das Vorkommen auch der Salicylsäure selbst in den Blüthen von *Spiraea ulmaria* nach, und Hr. Cahours [4]) zeigte 1844, dass das Wintergreenöl, das ätherische Oel der *Gaultheria procumbens*, grösstentheils aus dem Methyläther der Salicylsäure bestehe. Später, 1852, bereitete Hr. Gerland [5]) die Säure, indem er salpetrige Säure in eine wässerige Lösung von Anthranilsäure leitete:

$$2\,C_7H_5(NH_2)O_2 + N_2O_3 = 2\,C_7H_5(OH)O_2 + N_4 + H_2O.$$

Diese Reaction verknüpft die Salicylsäure mit dem Indigo, denn die Anthranilsäure ist ein Oxydationsproduct des letzteren:

$$C_8H_5NO + 2\,O + H_2O = C_7H_7NO_2 + CO_2.$$

Sie ist ferner insofern von Interesse, als Hr. Kolbe durch sie veranlasst wurde, in Hinblick auf die leichte Zersetzbarkeit der Salicylsäure

[1]) Piria, Ann. chim. phys. LXIX, 298; Liebig's Ann. Chem. XXX, 165; XCIII, 262. [2]) Ettling, Ann. Chem. Pharm. LIII, 77. [3]) Löwig und Weidmann, J. pr. Chem. XIX, 236. [4]) Cahours, Ann. chim. phys. [3], X, 327; XIII, 90 und 113; XXVII, 5; Ann. Chem. Pharm. XLVIII, 61. [5]) Gerland, Chem. Soc. Quart. Journ. V, 133; Ann. Chem. Pharm. LXXXVI, 143.

in Phenol und Kohlensäure, die Ansicht auszusprechen, dieselbe möchte in derselben Beziehung zum Phenol stehen, wie die Aethylkohlensäure zum Aethylalkohol [1]).

Im Jahre 1860 wurde dann in der That von den H.Hrn. Kolbe und Lautemann [2]) die Salicylsäure synthetisch durch Einleiten von Kohlensäure in Phenol, während gleichzeitig Natrium sich darin auflöst, dargestellt.

Im Jahre 1874 nahm Hr. Kolbe [3]) dies Verfahren wieder auf und kam dabei zu dem wichtigen Resultat, dass die Säure sich auch durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium, welches durch Sättigen von Phenol mit Aetznatron entsteht, darstellen lasse. Der billige Preis des Aetznatrons gegenüber dem des Natriums ermöglichten ohne Weiteres eine fabrikmässige Darstellung der Säure.

Dies Verfahren, welches Hrn. Kolbe in den meisten Ländern patentirt ist, besteht in folgenden Operationen, deren Beschreibung in Kolbe's eignen Worten folgen möge.

„Man löst in der käuflichen starken rohen Natronlauge von ermitteltem Natrongehalt so viel krystallisirtes, zuvor geschmolzenes Phenol auf, dass das Natron und Phenol sich gerade absättigen, dampft dann die Lösung in einem flachen eisernen Gefäss ein und erhitzt die resultirende, zuerst zähe teigige Masse bei gelindem Feuer unter beständigem Durchkrücken derselben, zuletzt unter Zerreiben mit einem schweren Pistill bis zur staubigen Trockne. Dieses trockne Product ist Natriumphenol. Dasselbe hat stets eine röthlich gelbe Farbe, wohl Folge partieller Veränderung während des Eindampfens durch den Sauerstoff der Luft, ist sehr hygroskopisch und muss, da ein feuchtes Natriumphenol schlechte Ausbeute an Salicylsäure giebt, noch heiss in verschliessbare Gefässe gebracht und darin bis zur Verwendung, vor feuchter Luft geschützt, aufbewahrt werden. Nimmt man beim Vermischen von Phenol und Natronlauge von dem einen oder anderen mehr als gleiche Molecule, so hat das Natriumphenol nicht nur ein verschiedenes Ansehen (bei Anwendung von überschüssigem Phenol wird es dunkelbraun), sondern liefert auch viel weniger Salicylsäure.

Das so bereitete trockne Natriumphenol wird, wenn es sich um Darstellung grösserer Mengen handelt, am besten in einer metallenen Retorte mittelst Oel-, Metall- oder Luftbad langsam erhitzt. Man beginnt mit dem Einleiten der trocknen Kohlensäure in nicht zu raschem Gasstrom, wenn die Temperatur im Inneren des Retorteninhalts ungefähr 100^0 erreicht hat. Man lässt die Temperatur langsam höher gehen, bis sie im Verlauf mehrerer Stunden gegen 180^0 erreicht hat. Erst

[1]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. LXXXVI, 148. [2]) Kolbe u. Lautemann, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 125; CXV, 201. [3]) Kolbe, J. pr. Chem. X, 89; Dingl. pol. J. CCXIII, 165.

nach längerem Einleiten der Kohlensäure fängt Phenol an abzudestilliren, später in reichlicher Menge. Zuletzt steigert man die Temperatur auf 220° bis 250°. Die Operation ist beendet, wenn bei dieser Temperatur unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure kein Phenol übergeht.“

Das Verfahren kann (nach dem französischen Patent) in der Weise etwas abgekürzt werden, dass man das Phenol und das Alkalihydrat in einer eisernen Retorte erwärmt und dabei die Temperatur einige Zeit lang auf 180° erhält, um alles Wasser und das überflüssige Phenol zu verjagen, das man in geigneten Gefässen auffängt. Alsdann leitet man in die Retorte Kohlensäure.

Der nach beendeter Reaction, d. h., wenn von dem unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure schliesslich auf 250° erhitzten Retorteninhalt kein Phenol mehr abdestillirt, bleibende Rückstand ist bei gut geleiteter Operation von graulich weisser Farbe; er besteht aus natriumsalicylsaurem Natrium.

Dies ist in Wasser mit dunkelbrauner Farbe sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung gesteht das Ganze zu einem dicken Brei von ausgeschiedener Salicylsäure. Das dicke Magma wird in leinene Spitzbeutel gebracht und durch Pressen von der Mutterlauge vollständig befreit. Durch Umkrystallisiren, Sublimiren oder andere Reinigungsmethoden erhält man die Salicylsäure fast rein, sie hat nur einen Stich ins Gelbliche. Hr. Rautert[1]) theilt mit, dass die Säure leicht entfärbt werden kann, wenn man sie in einer Retorte auf 170° erhitzt und sodann einen Strom überhitzten Wasserdampfs (von 170°) in die Retorte injicirt. Die Salicylsäure destillirt dann sogleich ganz farblos, und nach kurzer Zeit bleibt nur eine Spur einer schwarzen harzartigen Masse in der Retorte. Der Apparat muss so arrangirt sein, dass der Retortenhals auf mechanische Weise, z. B. durch einen eingelassenen beweglichen Draht von Krystallen, frei gehalten werden kann. Hr. Endemann[2]) empfiehlt fractionirte Fällung der Säure. Wenn zuerst nur etwa $^1/_{20}$ der Salicylsäure gefällt wird, so erhält man einen fast schwarzen Niederschlag, der alle färbenden Stoffe enthält, und die weitere Fällung ist weiss. Hierbei ist ein Verlust an Säure unvermeidlich.

Den Chemismus bei dieser Entstehung der Salicylsäure erklärt Hr. Kolbe in folgender Weise. In zwei Moleculen Phenolnatrium findet unter Einwirkung der Kohlensäure ein Austausch von Wasserstoff und Natrium in der Weise statt, dass einerseits Phenol, andererseits Dinatriumphenol resultirt, welch letzteres sich direct mit Kohlensäure zu natriumsalicylsaurem Natrium verbindet:

[1]) Rautert, Dingl. pol. J. Apr. 1875; Ber. chem. Ges. 1875, 537.
[2]) Endemann, Americ. Chem. VI, 47.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \,.\, ONa \\ C_6H_5 \,.\, ONa \end{matrix} = C_6H_5 \,.\, OH + C_6H_4Na \,.\, ONa$$

2 Mol. Phenolnatrium Phenol Dinatriumphenol

$$C_6H_4Na \,.\, ONa + COO = C_6H_4 \begin{cases} ONa \\ CO \,.\, ONa \end{cases}$$

Dinatriumphenol Natriumsalicyls. Natrium

Sehr bemerkenswerth ist es, dass bei der Temperatur, bei welcher aus Phenolnatrium mit Kohlensäure Salicylsäure erhalten wird, Phenolkalium die isomere Paraoxybenzoesäure liefert[1]), während bei niedrigerer Temperatur aus Phenolkalium ebenfalls Salicylsäure entsteht; ja wie Hr. Ost im Kolbe'schen Laboratorium beobachtet hat[2]), zerfällt salicylsaures Natrium beim Erhitzen auf 220^0 in natriumsalicylsaures Natrium, Phenol und Kohlensäure; salicylsaures Kalium dagegen bei derselben Temperatur in kaliumparaoxybenzoësaures Kalium, Phenol und Kohlensäure. Diese Reactionen gehen im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$2\,C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO \,.\, ONa \end{cases} = C_6H_4 \begin{cases} ONa \\ CO.ONa \end{cases} + C_6H_5 \,.\, OH + CO_2.$$

Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia liefern nach Hrn. Ost bei 220^0 Salicylsäure, wirken also wie Natron.

Kolbe's Patent bezieht sich nicht allein auf Phenol, sondern auch auf Kresol und die homologen Körper, welche Kresotinsäure und Homologe liefern.

Diese Entstehung der Salicylsäure aus Phenol (Carbolsäure) und Kohlensäure und die bekannte Eigenschaft derselben, in höherer Temperatur wieder in Carbolsäure und Kohlensäure zu zerfallen, brachten Hrn. Kolbe auf die Vermuthung, dass sie, ähnlich der Carbolsäure, antiseptische Wirkungen äussern möge. Dahin zielende Versuche sind theils von Hrn. Kolbe, theils von anderen Chemikern und von Aerzten angestellt worden und sind noch im Gange. Sie haben die obige Vermuthung bereits vollauf bestätigt, und so ist die Salicylsäure als solche und in Form verschiedenartiger Präparate in die Hände des Publicums gelangt. Besonders die Heilkunde hat die Einführung der Salicylsäure in den Arzneischatz mit grossem Enthusiasmus begrüsst. In der Chirurgie, der Gynäkologie, bei der Behandlung von Krankheiten, die durch Blutzersetzung veranlasst werden und deren Ursache in der Entwickelung von Mikrozoen liegt, wie Diphtheritis u. a., sowie in der Veterinärpraxis hat sie bereits erspriessliche Dienste geleistet. Ihre gährungshemmenden Eigenschaften machen sie für die Kellerwirthschaft in Bezug auf Wein und Bier sehr wichtig, wie die Versuche Hrn. Neubauer's[3]) und Anderer zeigen. Auch zur Conservirung

[1]) Kolbe, J. pr. Chem. X, 103. [2]) Kolbe, J. pr. Chem. XI, 24; Ost, J. pr. Chem. XI, 385. [3]) Neubauer, J. pr. Chem. XI, 1 u. 354; Dingl. pol. J. CCXV, 169.

von Nahrungsmitteln, besonders von Fleisch, eingemachten Gemüsen und Früchten empfiehlt sie sich, da sie, wie Hr. Kolbe[1]) gezeigt hat, der menschlichen Gesundheit nicht schädlich ist. Nur ist in allen diesen Fällen zu berücksichtigen, dass nur die freie Salicylsäure antiseptische Wirkungen auszuüben vermag. Da, wo sie mit alkalisch reagirenden Substanzen zusammentrifft, überall, wo sie Salze bilden kann, ist sie ohne Wirkung. Eine salicylsäurehaltige Seife z. B. ist daher zwecklos und reine Verschwendung der Säure, da dieselbe durch die alkalische Reaction der Seife wirkungslos gemacht wird.

Nach Hrn. R. Wagner[2]) kann die Salicylsäure, ausser in der Heilkunde, zur Conservirung von Nahrungsmitteln (der auch die bekannte Kochkünstlerin Frau Henriette Davidis das Wort redet, indem sie empfiehlt, das Fleisch mit einer Lösung von Salicylsäure in Essig zu befeuchten) und in den Gährungsgewerben noch für manche andere gewerbliche und hauswirthschaftliche Zwecke Verwendung finden. So wird durch einen geringen Zusatz der Säure zum Essiggut die Essigbildung verlangsamt, was in heissen Sommermonaten nicht ohne Nutzen sein kann.

In der Leimbereitung kann eine Salicylsäurelösung zum Maceriren des Leimguts und als Zusatz beim Versieden desselben angewendet werden. Die mit Salicylsäure versetzte Gallerte lässt sich leichter in trocknen Leim überführen, als Gallerte ohne Zusatz. Eine wässerige Lösung von Leim wird durch etwas Salicylsäure haltbarer, ohne an Klebkraft zu verlieren. Bei der Fabrikation der Darmsaiten, des Pergaments und der Metallschlägerformen dürfte die Einführung der Säure zur Verhinderung der Fäulniss wesentliche Dienste leisten.

Die Lederfabrikation kann ebenfalls erhebliche Vortheile aus der Verwendung der Salicylsäure ziehen. Anstatt der zum Schwellen oder Treiben des Corium (der sogenannten Blösse) bisher angewendeten Schwellbeize kann, erhebliche Preisermässigung der Salicylsäure vorausgesetzt, eine Lösung derselben Anwendung finden. Das Treiben des Corium geht in normaler Weise vor sich und die Blösse ist nach einigen Tagen zur Aufnahme der Gerbematerialien geeignet. Einige Stücke von Rindshäuten stärkster Sorte zeigten Hrn. R. Wagner nach vierwöchentlichem Verweilen in einer zu $^1/_{20}$ gesättigten Salicylsäurelösung keine Spur eines Zersetzung verrathenden Geruchs, während Stücke der nämlichen Blösse in gewöhnlichem Wasser schon nach acht Tagen unerträglichen Geruch entwickelten. Wie es scheint, kann Salicylsäure bis zu einem gewissen Grade die gerbende Wirkung der Eichenrinde und ähnlicher Gerbmaterialien unterstützen. In der Handschuhlederfabrikation ist ein Zusatz von Salicylsäure zu der sogenannten Nahrung zu empfehlen. Der Gerbebrei wird dadurch haltbarer.

[1]) Kolbe, J. pr. Chem. XI, 9. [2]) Wagner, Dingl. pol J. CCXVII, 136.

Der Schlichte der Weberei lässt sich durch Versetzen mit Salicylsäurelösung eine längere Haltbarkeit ertheilen. Ebenso wirkt ein Zusatz derselben auf Kleister, auf Blut- und Hühnereiweiss. Die lästige Schimmelbildung der Schreibtinte wird dadurch vermieden.

Die bekannte intensiv violette Färbung, welche durch Salicylsäure den Eisenoxydsalzen ertheilt wird, würde sich zur Herstellung violetter Farben und violetter Tinte verwerthen lassen.

Für die Parfümerie ist die Salicylsäure nach Hrn. Wagner ein unschätzbarer Gewinn. Neben dem künstlichen Gaultheriaöl, dem Salicylsäuremethyläther, werden auch die entsprechenden Aethyl- und Amylāther zum Parfümiren und Aromatisiren Verwendung finden.

Kaliumsalicylat zeigte Hrn. R. Wagner beim Aufbewahren unter Zersetzung und Gelbwerden einen intensiven Rosengeruch und gab bei der Destillation mit Wasser ein nach Rosen riechendes Destillat, wodurch die Herstellung von Rosenwasser aus Salicylsäure möglich erscheint.

Hr. Weiske[1]) schlägt vor, die Salicylsäure zum Titriren, besonders bei der nach Varrentrapp und Will ausgeführten Stickstoffbestimmung, zu benutzen. In einer Salicylsäurelösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid die violette Färbung hervorgebracht. Sodann wird durch Hinzutropfen verdünnter Natronlauge die Flüssigkeit genau neutralisirt, wobei sie eine rothgelbe Farbe annimmt. Von dieser Flüssigkeit setzt man ein wenig der zu titrirenden Säure zu, welche anfangs ungefärbt bleibt. Je mehr sie aber beim Titriren mit Natronlauge neutralisirt wird, desto intensiver tritt die violette Färbung hervor, bis nach vollendeter Neutralisation der geringste Ueberschuss von Natronlauge die Farbe wieder verschwinden macht.

Die Discussion über den Werth der Salicylsäure als Arzneimittel ist keineswegs schon abgeschlossen. Es werden noch immer zahlreiche Versuche angestellt, welche die hohen Erwartungen, die man in die fäulnisswidrigen Eigenschaften der Säure gesetzt hat, theils erfüllen, theils herabsetzen und zerstören. Die Literatur darüber ist bereits recht angeschwollen [2]). Wenn auch die eminent antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure nicht in Abrede gestellt werden können, so wirft sich doch die Frage auf, ob nicht andere Körper diese Eigenschaften in ähnlichem Grade besitzen und aus anderen Gründen einen Vorzug verdienen. Es wirken wohl alle die Körper, welche die Eiweissstoffe fällen, sofern sie die erforderlichen physikalischen Eigenschaften haben, antiseptisch. Salicylsäure und ähnliche Körper fällen allerdings nicht die Lösungen jeder Art Eiweiss. Es findet hier eine für die kleinsten Organismen direct giftige Wirkung statt. Es bietet sich zum Ver-

[1]) Weiske, J. pr. Chem. XII, 157. [2]) Siehe die Anmerkung am Schlusse des Aufsatzes.

gleich mit der Salicylsäure vor allem die Benzoësäure dar. In der That schliesst Hr. E. Salkowsky[1]) aus Versuchen, die er mit in fauliger Zersetzung begriffenen Eiweissstoffen angestellt hat, dass die Benzoësäure ein weit stärkeres Antisepticum ist, als die Salicylsäure. Letztere schiebt die Fäulniss wohl auf, aber verhindert sie nicht und hält sie nicht so lange zurück, wie Benzoësäure. Sie besitzt keine desodorisirende Eigenschaften, da sie weder die riechenden flüchtigen Stoffe zerstört, noch durch Hervorbringung eines Niederschlages dieselben absorbirt, noch durch eigenen Geruch den Fäulnissgeruch verdeckt. Für die innerliche Anwendung als Antisepticum oder Antizymoticum eignet sich weder die Salicylsäure noch die Benzoësäure, da beide Säuren bei ihrer Aufnahme ins Blut in Natronsalze übergehen. Die H.Hrn. Feser und Friedberger[2]) sind der Ansicht, dass sich innerlich gegebene Salicylsäure als Albuminatverbindung im Blute vorfinde.

Dagegen kommen die H.Hrn. Kolbe und v. Meyer[3]) auf Grund zahlreicher Versuche, die sie mit Zuckerlösungen und Bierwürze, welche mit Hefe versetzt waren, und mit Harn angestellt haben, zu dem Ergebniss, dass die Salicylsäure weit gährungshemmender und fäulnisswidriger wirke, als die Benzoësäure, wobei zu berücksichtigen ist, dass in der Bierwürze gewisse Stoffe vorhanden sind, welche sich mit der Salicylsäure chemisch verbinden, so dass, wenn kein Zusatz einer stärkeren Säure gemacht wurde, eine grössere Menge Salicylsäure erfordert wird, als von Benzoësäure, welche nicht in dem Maasse von der Bierwürze chemisch gebunden wird.

Bei der Vergleichung von Benzoësäure mit Salicylsäure sind noch zwei Punkte in Betracht zu ziehen. Zunächst der Preis: Die Benzoësäure ist bedeutend billiger als die Salicylsäure. Von dieser kostet jetzt das Kilogramm roher Säure 29 Mark und chemisch reiner, wie sie für ärztliche Zwecke erforderlich ist, 108 Mark, während von Harzbenzoësäure das Kilogramm 28 Mark, von Harnbenzoësäure nur 19 Mark 50 Pf. kostet. Sodann ist die verschiedene Löslichkeit von Bedeutung. Die Benzoësäure löst sich in 607 Thln. Wasser von 0^0 [4]) und in 200 Thln. von $18{\cdot}7^0$ [5]), während 1 Thl. Salicylsäure 1087 Thle. Wasser von 0^0 zur Lösung erfordert[6]), bei gewöhnlicher Zimmertemperatur noch 800 bis 900. Man hat versucht, dadurch eine grössere Menge Salicylsäure in wässerige Lösung zu bringen, dass man zugleich Borax oder phosphorsaures Natron darin auflöste. So hebt namentlich Hr. Bose[7]) hervor, dass sich durch Zusatz von Borax oder Borsäure Lösungen herstellen

[1]) Salkowsky, Berliner klin. Wochenschr. 1875, Nro. 22, 298. [2]) Feser u. Friedberger, Archiv f. wissensch. u. prakt. Thierheilkunde I. Bd., 2. Heft. [3]) Kolbe u. v. Meyer, J. pr. Chem. XII, 133 u. 178. [4]) Kolbe und Lautemann, Ann. Chem. Pharm. CXV, 187. [5]) Buchholz, Gehlen's Journ. f. Chem., Phys. u. Min. IX, 340. [6]) Kolbe, Lehrbuch der organ. Chem. [7]) Dr. Bose, Berliner klin. Wochenschr. 1875, Nro. 28.

lassen, die viel reicher an freier Salicylsäure sind, als die gewöhnliche wässerige Lösung. Die H.Hrn. Kolbe und v. Meyer[1]) haben indess nachgewiesen, dass Salze wie phosphorsaures Natron und Borax mit der Salicylsäure chemische Verbindungen eingehen. 1 Mol. Borax kann gegen 3 Mol.. Salicylsäure chemisch binden. Der Zusatz dieser Salze zum Zweck der Vergrösserung der Löslichkeit der Säure ist also unzulässig. Da im Blute Phosphate enthalten sind, so wird die Salicylsäure bei innerlichem Gebrauch einen grossen Theil ihrer therapeutischen Wirkung einbüssen, und es wird wohl noch lange ein Problem bleiben, die Salicylsäure in freiem Zustande ohne Unzuträglichkeiten den Körper durchlaufen zu lassen.

Anmerkung.

Ausser den bereits citirten Arbeiten seien noch die folgenden erwähnt, wobei bemerkt wird, dass diese Aufzählung nicht Anspruch darauf erhebt, dass sie absolut vollständig sei. — Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. X, 89 (Versuche über die antifermentative und antiseptische Wirkung der Salicylsäure an einem Gemisch von Mandelemulsion und Amygdalin, an mit Wasser angerührtem Senfmehl, an Traubenzuckerlösung, an Bier, Milch, Harn und Fleisch; ferner Resultate der Salicylsäureanwendung in der Klinik des Hrn. Prof. Thiersch in Leipzig.) — Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. XI, 9. (Einfluss der Salicylsäure auf Conservirung des Trinkwassers, auf Zahn-, Mund- und Fusspflege. Unschädlichkeit der Salicylsäure für den Organismus.) — Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. XI, 213. (Referate über die Feser'schen Versuche.) — Kolbe und v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. XII, 133. (Quantitative Versuche über die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure. Ferner Versuche mit anderen Säuren, von denen Kresotinsäure, Benzoësäure, Chlorsalylsäure, Chlordracylsäure die alkoholische Gährung einer Zuckerlösung in verschieden starkem Grade hemmen, dagegen Mandelsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Phtalsäure und Isophtalsäure unwirksam sind.) — Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. XII, 161. (Polemik gegen die Herren Feser und Friedberger, sowie gegen Hrn. Fleck.) — E. v. Meyer und Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. XII, 178. (Vergleich der antiseptischen Wirkungen der Benzoësäure und Salicylsäure in Bierwürze und im Harn; Einfluss von Salzen wie Borax und Natriumphosphat auf die Salicylsäure.) — Thiersch, Klinische Vorträge, Nr. 84 u. 85. (Klinische Ergebnisse der Lister'schen Wundbehandlung und über den Ersatz der Carbolsäure durch Salicylsäure. Die antiseptische Wirkung der Salicylsäureverbände wird für ebenso zuverlässig als die der Lister'schen Carbolverbände gehalten.) — Neubauer, Journ. f. prakt. Chem. XI, 1 u. 354. (Salicylsäure verhindert die Gährung des Mostes, hemmt sie bei gleichzeitigem Zusatz von Hefe. Sie ist mehr ein Mittel, welches Nachgährungen und Krankheiten der Weine sowohl vorbeugt, als bereits vorhandene Krankheiten heilt.) — Müller, Journ. f. prakt. Chem. X, 444. (Verf. findet, dass die Salicylsäure gegenüber den sogenannten unorganisirten Fermenten wirksamer als die Car-

[1]) v. Meyer u. Kolbe, J. pr. Chem. XII, 200.

bolsäure ist, die letztere aber für praktische Zwecke nicht unbedingt ersetzt.) — Knop, Journ. f. prakt. Chem. X, 353. (Bei der Einwirkung auf Vegetabilien übt die Salicylsäure eine sehr bemerkbare deprimirende Wirkung auf die vegetative Thätigkeit der Zelle aus.) — Wagner, Journ. f. prakt. Chem. XI, 57. (Die Salicylsäure ersetzt vollkommen die Carbolsäure beim Verbande von Wunden und Geschwüren. Bei allen Zersetzungsprocessen der Magen- und Darmcontenta wirkt sie günstiger als jedes andere innerlich gereichte Desinfectionsmittel. Bei Diphtherie entfaltet sie eine grosse Heilkraft.) — Fontheim, Journ. f. prakt. Chem. XI, 211. (Von 32 Diphtheritisfällen, die mit Salicylsäure behandelt wurden, endete nicht einer lethal.) — Hanow, Berliner klin. Wochenschr. 1875, Nr. 20. (Verf. hat gegen Diphtherie eine Lösung von wenig Salicylsäure in dreiprocentiger Natriumphosphatlösung angewendet.) — Schaer, Journ. f. prakt. Chem. XII, 123. (Veränderung der Eigenschaften der Fermente durch Salicylsäure und einige andere antiseptische Mittel.) — Vogel, Neues Repert. f. Pharm. Bd. XXIV. (Salicylsäure und Keimung. Die Salicylsäure übt eine hemmende Wirkung auf die Keimung aus.) — Zürn, Journ. f. prakt. Chem. XI. (Die Salicylsäure hat dem Verf. in der Veterinärpraxis bei Operationen, Behandlung von Ekzemen, Schuppenflechten, Acarusausschlägen gute Dienste geleistet. Aus vergleichenden Versuchen wird geschlossen, dass die Tödtung der Fäulnissorganismen am sichersten und schnellsten durch Carbolsäure bewirkt wird, der essigsaure Thonerde, sodann Salicylsäure in schwacher Lösung in Bezug auf ihre Wirksamkeit folgen.) — Feser, Archiv f. wissenschaftl. u. prakt. Thierheilkunde Bd. I, Hft. 1, — Feser und Friedberger, Dieselbe Zeitschr. Bd. I, Hft. 2. (Versuche über das Verhalten der Salicylsäure zu Pepsin, zuckerbildendem Speichelferment, zur Magenverdauung, über das Verhalten grosser Dosen der Säure und ihres Natronsalzes bei Pflanzen- und Fleischfressern. Bei beiden Thiergattungen wirken anhaltende Gaben toxisch. Im Blute finde sich die Salicylsäure als Albuminatverbindung.) — Feser und Friedberger, Arch. f. wissensch. u. prakt. Thierheilk. Bd. II, Hft. 2, 3 u. 5. (Verff. haben an Schafen experimentirt, die mit putrider Flüssigkeit sehr schwer inficirt wurden. Die Salicylsäurebehandlung wirkte nicht nur nicht vortheilhaft, sondern die Verff. glauben sogar einen direct schädlichen Einfluss derselben constatiren zu können und verwerfen den innerlichen Gebrauch der Säure.) — Fleck, Benzoësäure, Carbolsäure, Salicylsäure, Zimmtsäure. Vergleichende Versuche zur Feststellung des Werthes der Salicylsäure als Desinfectionsmittel, insbesondere als Pilz- und Hefengift, sowie zur Begründung einer Desinfectionstheorie. München 1875. Verf. schliesst aus seinen Gährungsversuchen dass „Benzoësäure und Salicylsäure auf die Wirkung des Emulsins dem Amygdalin gegenüber, wie auf diejenige der Synaptase der Myronsäure gegenüber gleich hemmende, verzögernde oder vernichtende Einflüsse ausüben, dass Benzoësäure in sehr hohem Grade Gährungserscheinungen beeinträchtigt, während Carbol- und Salicylsäure unter Umständen dieselben sogar beschleunigen können;“ ferner, „dass die gährungshemmende Wirkung von der Quantität der stickstoffhaltigen Hefennahrung abhängig ist, dass die zur Gährung verwendete Hefemenge weder in einem bestimmten Verhältniss zur Vergährung noch zur Wirkung der antiseptischen Mittel steht, dass weder Benzoësäure, noch Carbolsäure, noch Salicylsäure Hefengifte sind, endlich die gährungshemmenden Eigenschaften der schwefelsauren Thonerde denen der Salicylsäure mindestens gleichkommen.“ Weiter constatirt der Verf., dass Benzoësäure ein weit kräftigeres Conservirungsmittel sei, als die Salicylsäure.) — Credé, Arch. f. Gynäkologie, Bd. VII, Hft. 3. (Es wird empfohlen, an Stelle der Carbolsäurebehandlung die mit Salicylsäure einzuführen.) — Letzerich, Berl. allgemeine medicinische Centralztg.; Virchow's Archiv Bd. LXVI, Hft. 1.

(Experimentelle Untersuchungen und Beobachtungen über die Wirkung der Salicylsäure bei Diphtherie. Die Salicylsäure ist ein sehr wirksames Mittel gegen Diphtherie.) — Drasche, Wiener medicin. Wochenschr., Hft. 26. (Die Salicylsäure ist „ganz erfolglos gegen die wahre Diphtherie".) — Ebstein u. Müller, Berl. klin. Wochenschr. 1875, Nr. 5. (Verff. constatiren die Erfolglosigkeit der Salicylsäurebehandlung bei Diabetes mellitus.) — Mosler, Deutsches Archiv f. klin. Medicin. (Es werden Ausspülungen des Darmcanals und Magens mit Salicylsäurelösung bei Behandlung gewisser interner Krankheiten empfohlen.) — Stephanides, Wiener medic. Presse XVI, Nr. 14. (Verf. hat Salicylsäure gegen Dysenterie und chronische Diarrhöe angewendet.) — Wolffberg, Deutsches Arch. f. klin. Medic. Bd. XV, Hft. 3 u. 4. (Verf. hat bei Einführung von Salicylsäure in den Organismus eine bedeutende Zunahme des Körpers im Harn beobachtet, aus welchem durch Reagentien das Indigblau gebildet wird.) — Buss, Centralbl. f. d. medic. Wissensch. 1875, Nr. 18. (Salicylsäure ist bei Typhus, Erysipelas etc. als Antipyreticum so ausgezeichnet wie Chinin.) Deutsch. Arch. f. klin. Medic. Bd. XV, Hft. 6. (Ueber die Anwendung der Salicylsäure als Antipyreticum.) — Salkowsky, Berlin. klin. Wochenschr. 1875, Nr. 22. (Eine concentrirte wässerige Lösung von Salicylsäure schiebt die faulige Zersetzung der Eiweisskörper wohl auf, verhindert sie aber nicht; Benzoësäure wirkt stärker antiseptisch.) — Kleinmann, Deutsche Vierteljahrsschr. f. Zahnheilk. Bd, XV (empfiehlt die Salicylsäure für die zahnärztliche Praxis). — Ostermann, Deutsche Vierteljahrsschr. f. Zahnheilk. Bd. XV. (Gute Erfolge der Salicylsäurebehandlung bei Eiterung und Brand der Zahnpulpe, Stomakace und scorbutischen Affectionen.) — Fürbringer, Zur Wirkung der Salicylsäure. Jena 1875. (Wirkung der Salicylsäure auf die normale Temperatur und künstlich erzeugte Fieber; klinische Beobachtungen.) Der innere Gebrauch der Salicylsäure als antifebriles Mittel ist nicht angezeigt. Chemische und physiologische Eigenschaften der Salicylsäure. Den ausführlichen Literaturangaben der Fürbringer'schen Schrift ist ein Theil der Daten dieser Aufzählung entnommen. — Endemann, Americ. Chemist, 1865, Vol. VI, p. 46. (Nach einem Ueberblick über die Geschichte der Salicylsäure theilt Verf. einige Versuche mit, die er mit Salicylsäure, mit Phenol und Kresol an faulenden und gährenden Flüssigkeiten angestellt hat.)

Phtalsäure.

Unter den zweibasischen aromatischen Säuren ist es nur die Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, die in den letzten Jahren eine sehr hervorragende technische Bedeutung erlangt hat, seitdem Hrn. Baeyer's Entdeckung der Phtaleïne, der Verbindungen der Phtalsäure mit Phenolen, ein ganz neues Gebiet der Farbenindustrie erschlossen hat.

Die Phtalsäure wurde zuerst von Laurent 1836 durch Oxydation des Naphtalins, $C_{10}H_8$, mittelst Salpetersäure erhalten. Nicht nur Naphtalin selbst, sondern auch die meisten Substitutionsproducte desselben liefern unter dem Einfluss der verschiedensten Oxydationsmittel Phtalsäure. Sie bildet sich ferner aus Abkömmlingen des Anthrachinons, $C_6H_4 <\substack{CO \\ CO}> C_6H_4$, so durch Oxydation des Alizarins und

Purpurins mittelst Salpetersäure (Schunck), ferner als Nebenproduct bei Darstellung der Anthrachinonsulfosäuren (Weith und Bindschedler), schliesslich durch Oxydation der Orthotoluylsäure $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_3\\COOH\end{smallmatrix}$, mittelst Kaliumpermanganats (Weith).

Für die Bereitung der Phtalsäure in grösserem Maassstabe bildet ausschliesslich das Naphtalin den Ausgangspunkt. Ein Verfahren zur Darstellung der Phtalsäure im Grossen wurde angegeben von P. und E. Depouilly [1]), welche sie zur Bereitung von Benzoësäure (vergl. Ber. II, S. 432) anwandten. Naphtalin wird zunächst durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure in der Kälte in ein Gemenge von Chloradditions- und Substitutionsproducten verwandelt, letztere werden im Wasserbad mit Salpetersäure versetzt und dem Gemenge von Oxydationsproducten die Phtalsäure durch Wasser entzogen.

Nach neueren Versuchen H.Hrn. Lossen [2]) und Vohl [3]) lässt sich bei Einhaltung der geeigneten Verhältnisse auch die Darstellung der Phtalsäure durch directe Oxydation des Naphtalins mittelst Mangansuperoxyd und Schwefelsäure oder besser mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure mit gutem Erfolg ausführen. (Ueber die Details dieser Versuche vergl. d. Ber. II, 433.

Das Aufblühen der Industrie der Phtalsäurefarbstoffe macht mehr und mehr das Bedürfniss einer ebenso einfachen als wohlfeilen Bereitungsmethode der Phtalsäure geltend. Die nach dieser Richtung gewonnenen neueren Erfahrungen der Technik entziehen sich indess zur Zeit noch der allgemeinen Kenntniss.

Die Untersuchungen Baeyer's und seiner Mitarbeiter [4]) haben ergeben, dass die Phenole mit Phtalsäure und anderen mehrbasischen Säuren, sowie auch mit Aldehyden, z. B. Bittermandelöl, sich unter Wasseraustritt verbinden, wenn das Gemisch entweder für sich allein oder unter Zusatz von Glycerin oder Schwefelsäure erhitzt wird.

Die Phtalsäure wirkt in zwei verschiedenen Verhältnissen auf Phenole ein, indem sich entweder 1 Mol. Phtalsäure mit 2 Mol. des Phenols zu einem sogenannten Phtaleïn, oder mit 1 Mol. des Phenols zu einem Oxyanthrachinon verbindet; und zwar entstehen bei niederer Temperatur vorzugsweise Phtaleïne, bei höherer Anthrachinone. Die Bildung dieser Körper lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

[1]) P. und E. Depouilly, Bull. soc. chim. IV, 10; Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 373. [2]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. CXLIV, 71. [3]) Vohl, Dingl. pol. J. CLXXXVI, 338. [4]) Baeyer, Ber. chem. Ges. IV, 457, 555, 658; Grimm, Ber. chem. Ges. VI, 506; Baeyer und Caro, ibid. VII, 968; Fischer, ibid. VII, 1211; Baeyer, ibid. VIII, 146; Baeyer und Caro, ibid. VIII, 152.

$$\text{I.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 2\,C_6H_5OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C_6H_4OH\\CO.C_6H_4OH\end{matrix}\right. + 2\,H_2O$$

Phtaleïn

$$\text{II.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + C_6H_5OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3OH + 2\,H_2O.$$

Oxyanthrachinon

Die Phtalsäure lässt sich bei allen diesen Reactionen mit Vortheil durch ihr Anhydrid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ ersetzen, in das sie beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung übergeht. Die verschiedenen Phenole zeigen ein etwas abweichendes Verhalten bei ihrer Einwirkung auf Phtalsäure. Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin wirken auf Phtalsäure erst nach Zusatz von Schwefelsäure ein und liefern je nach den Temperaturverhältnissen sowohl Phtaleïne als Anthrachinone. Resorcin und Pyrogallussäure dagegen geben schon für sich, ohne Anwendung von Schwefelsäure, mit Phtalsäure erhitzt, Phtaleïne, es ist indess noch nicht gelungen, Anthrachinonabkömmlinge aus ihnen zu erhalten.

Die Phtaleïne sind nun, wie es von den Oxyanthrachinonen (Alizarin etc.) schon seit längerer Zeit bekannt ist, vortreffliche Farbstoffe. Beim Erhitzen mit Zinkstaub werden sie reducirt zu den sogenannten Phtalinen, die farblose Körper sind.

Das Phtaleïn des gewöhnlichen Phenols bildet sich aus einem Gemische von Phtalsäureanhydrid (5 Thln.) und Phenol (10 Thln.) bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (4 Thln.) auf 120 bis 130°. Das Phtaleïn hat die empirische Formel $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O - H_2O$. In Kalilauge löst es sich mit prachtvoller Fuchsinfarbe; durch Erhitzen mit Zink und Kalilauge wird es zu dem Phtalin, $C_{20}H_{16}O_4$, reducirt, welches keine färbenden Eigenschaften besitzt.

Wird das Erhitzen des Phenols mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure höher gesteigert, so bilden sich zwei Oxyanthrachinone, $C_{14}H_8O_3$, die Hr. Baeyer als Oxyanthrachinon und Erythroxyanthrachinon bezeichnet. Nach Baeyer's Vermuthung besteht der Chemismus dieser Reaction darin, dass das Phenolphtaleïn beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf höhere Temperatur zerfällt in Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$, und Phenoldisulfosäure, $C_6H_3\begin{matrix}OH\\(SO_3H)_2\end{matrix}$, welche beide bei höherer Temperatur unter Verdrängung der Sulfogruppen durch den Phtalsäurerest zu Oxyanthrachinon, $C_6H_3OH\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, zusammentreten.

Wie das Phenol bildet auch Naphtol mit Phtalsäure ein Phtaleïn.

Die isomeren zweiatomigen Phenole sind in ihrem Verhalten gegen Phtalsäure verschieden.

Hydrochinon [1]) liefert, mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt, gleichzeitig unter Austritt von 2 Mol. Wasser das Phtaleïn, $C_{20}H_{12}O_5$, und ein dem Alizarin isomeres Bioxyanthrachinon, das Chinizarin, $C_{14}H_8O_4$.

Brenzkatechin [2]) mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure giebt ebenfalls bei gelindem Erwärmen des Phtaleïn, beim Erhitzen auf 140⁰ Alizarin.

Resorcin [3]) liefert beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid allein auf 195⁰, ohne Schwefelsäure, das Phtaleïn, $C_{20}H_{12}O_5$, einen als Fluoresceïn bezeichneten Farbstoff, der mit Zinkstaub in alkalischer Lösung behandelt in das farblose Fluorescin übergeht.

Das Tetrabromfluorescin, $C_{20}H_8Br_4O_5$, durch Zusatz von Brom zu den Lösungen des Fluoresceïns sich sofort bildend, ist das von allen Phtalsäurefarbstoffen am meisten ausgezeichnete Eosin [4]), von dem die Technik bereits in solchem Maasse Besitz ergriffen hat, dass sein Preis seit seiner Entdeckung im Jahre 1871 bis zum Jahre 1876 von 800 Rmk. pro Kg auf 176 Rmk. herabgesunken ist.

Ein Oxyanthrachinon ist, wie schon oben bemerkt, aus dem Resorcin nicht erhalten worden.

Orcin [5]), $C_6H_3{}^{CH_3}_{(OH)_2}$ (5 Thle. = 2 Mol.), Phtalsäureanhydrid (3 Thle. = 1 Mol.) und concentrirte Schwefelsäure (5 Thle.) auf 135⁰ erhitzt liefert das entsprechende Phtaleïn, $C_{22}H_{16}O_5$, welches durch Zinkstaub in alkalischer Lösung zum Phtalin, $C_{22}H_{20}O_5$, reducirt wird. Pyrogallussäure, $C_6H_3(OH)_3$ [6]), bildet mit Phtalsäure ebenfalls einen Farbstoff, das Galleïn, $C_{20}H_{12}O_7$, welches mit Zinkstaub behandelt zu dem Phtalin (Gallin), $C_{20}H_{18}O_7$, reducirt wird, beim Erhitzen mit 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 200⁰ dagegen durch Wasserstoffabspaltung in einen neuen Farbstoff, Coeruleïn, $C_{20}H_{10}O_7$, übergeht.

Auch Phloroglucin und andere noch nicht näher untersuchte Phenole theilen diese allgemeine Reaction der Bildung der Phtaleïne.

Bezüglich der näheren Details über diese interessanten, von der Phtalsäure gebildeten Farbstoffe muss hier auf den Artikel „Phenolfarbstoffe" in diesem Werk verwiesen werden.

1) Grimm, Ber. chem. Ges. VI, 506; ibid. VII, 973. 2) Baeyer und Caro, Ber. chem. Ges. VII, 972. 3) Baeyer, Ebendas. IV, 662. 4) Hofmann, Ber. chem. Ges. VIII, 62; Baeyer, ibid. VIII, 146. 5) Fischer, Ber. chem. Ges. VII, 1211. 6) Baeyer, Ebendaselbst IV, 457, 555, 663.

Gerbsäuren[1]).

Im Anschluss an die bisher betrachteten wohlcharakterisirten organischen Säuren mag hier eine Gruppe organischer Körper von complicirter Zusammensetzung ihren Platz finden, die mit jenen zunächst nur den Namen gemein haben, deren Constitution noch nicht soweit aufgeklärt ist, dass sie mit voller Sicherheit einem bestimmten Theil des Systems eingereiht werden können — nämlich die Gerbsäuren.

Die merkwürdige im Pflanzenreich weit verbreitete Gruppe der sogenannten Gerbsäuren ist entsprechend ihrer hohen praktischen Bedeutung vom Standpunkt der neueren wissenschaftlichen Forschung durch vielfache Untersuchungen, indess bei weitem nicht mit den Erfolgen bearbeitet worden, die auf anderen Gebieten der organischen Chemie erzielt worden sind. Wenn es auch gelungen ist, nach verschiedenen Richtungen einiges Licht in die verwickelten chemischen Beziehungen dieser merkwürdigen Körper zu werfen, so hat doch gerade hier die reine Wissenschaft der instinctiv vorauseilenden Empirie nur langsam folgen können.

Nach dem jetzigen Stande der Kenntniss der Gerbsäuren unterliegt es keinem Zweifel, dass man mit diesem Namen eine Reihe von Körpern zusammenfasst, die nur durch gewisse charakteristische Eigenschaften zu einander in Beziehung, grossentheils aber in keinem näheren genetischen Zusammenhang stehen. Sie alle sind schwache Säuren, von zusammenziehendem Geschmack, geben mit Eisensalzen schwarzblaue oder grüne Verbindungen, fällen Leimlösungen und haben die Fähigkeit, thierische Haut zu gerben, in Leder zu verwandeln — Eigenschaften, auf denen ihre wichtigen Anwendungen in der Technik beruhen.

Die Aufgabe, die chemische Natur, die Constitution der Gerbsäuren aufzuklären, ist bis auf die neueste Zeit das Ziel eingehender Untersuchungen gewesen und bezüglich der bekanntesten Gerbsäure, der Galläpfelgerbsäure in der That auch zu einer befriedigenden Lösung geführt worden, während die Natur der übrigen weit weniger erforschten Gerbsäuren noch vollkommen dunkel ist.

Eine ganze Reihe von Arbeiten über die Galläpfelgerbsäure verfolgte insbesondere den Zweck, die Beziehungen des Tannins zur Gallussäure, in die es mit Leichtigkeit übergeht, festzustellen.

Entgegen den früheren Ansichten von Wetherill[2]), der Tannin und Gallussäure für isomer hielt, und von Mulder[3]), der eine Differenz

[1]) Von O. D. [2]) Wetherill, Journ. de pharm. XII, 107; J. pr. Chem. XLII, 247. [3]) Mulder, Scheik. Onderzoekingen (1847), IV, 639; J. pr. Chem. XLVIII, 90.

von 1 Mol. Wasser zwischen beiden annahm, war es bekanntlich zuerst Strecker[1]), der die Ansicht vertrat, das Tannin sei ein sogenanntes Glucosid von der Zusammensetzung $C_{27}H_{22}O_{17}$, welches bei Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkalien oder Fermenten sich in Gallussäure und Zucker zerlege. Strecker's Auffassung standen indess die Versuche von W. Knop[2]) entgegen, der bis auf 4 bis 6 p. C. Verlust, der in Ellagsäure und einem Kohlenhydrat bestand, alles Tannin in Gallussäure überführte. Zu ähnlichen Resultaten war auch Stenhouse[3]) schon früher gelangt. Rochleder's[4]) Versuche führten ihn zu dem Schluss, dass der Zucker, den das Tannin bei Einwirkung von Säuren liefert, von einem Nebenbestandtheil herrühre.

Hlasiwetz[5]), dessen Arbeiten „über die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze" epochemachend für dieses Gebiet sind, stellte die Vermuthung auf, dass das Tannin eine Digallussäure sei und zur Gallussäure in derselben Beziehung stehe wie der Diäthylenalkohol zum Glycol. Für alle Gerbsäuren wies Hlasiwetz nach, dass sie allgemein wie die Glucoside bei Einwirkung von verdünnten Säuren oder Fermenten Zucker und ein anderes Spaltungsproduct liefern, er lässt indess die Frage noch unentschieden, ob sie wahre Glucoside seien. Er giebt folgende Zusammenstellung derselben resp. ihrer Zersetzungsproducte unter dem Einfluss von Fermenten und beim Schmelzen mit Kali:

	Spaltungsproducte.	Producte der Oxydation mit schmelzendem Kali.
Galläpfelgerbsäure	Zucker und Gallussäure	Pyrogallussäure
Granatgerbsäure	„ „ Ellagsäure	Gallussäure
Kaffeegerbsäure	„ „ Kaffeesäure	Protocatechusäure und Essigsäure
Chinagerbsäure	„ „ Chinaroth	Protocatechusäure und Essigsäure
Chinovagerbsäure	„ „ Chinovaroth	
Filixgerbsäure	„ „ Filixroth	Protocatechusäure und Phloroglucin
Ratanhiagerbsäure	„ „ Ratanhiaroth	
Quercitrin	„ „ Quercetin	
Rutin	„ „	

Den ersten experimentellen Beweis gegen die Auffassung des Tannins als Glucosid brachte J. Löwe[6]) bei, dem es gelang, Gallussäure durch Behandlung mit salpetersaurem Silber in Tannin überzu-

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. XC, 328. [2]) Knop, Pharm. Centr. 1855, 658. [3]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. XLV, 12. [4]) Rochleder, Chem. Centr. 1858, 579 und 583. [5]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 290; ibid. CXLII, 219. [6]) Löwe, J. pr. Chem. CII, 111.

führen. Eine befriedigende Lösung fand die Frage nach der Constitution des Tannins durch die Arbeit von H. Schiff[1]), welcher sowohl durch Erhitzen mit Arsensäure, als auch mit Phosphoroxychlorid auf 100 bis 120° die Gallussäure in Tannin, letzteres durch Kochen mit Salzsäure wieder ganz in Gallussäure überführte.

Schiff's Resultate führen mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit zu der Auffassung, dass das Tannin das Anhydrid der Gallussäure sei, eine Digallussäure (was schon Hlasiwetz vermuthete), und dass die Beziehungen beider ausgedrückt werden durch die Formel:

$$C_6H_2\begin{matrix}(OH)_3\\COOH\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}C_6H_2\begin{matrix}(OH)_3\\CO\end{matrix}\diagdown\\ \qquad O\ \diagup\\ C_6H_2\begin{matrix}(OH)_2\\COOH\end{matrix}\end{matrix}\ \text{(Tannin)}$$

(Gallussäure)

Nach Schiff enthält die rohe Gerbsäure wie sie sich in der Pflanze findet, offenbar Glycose als blossen Gemengtheil, durch geeignete Reinigung kann man den Zuckergehalt auf wenige Procente reduciren, ohne dass die Gerbsäure auch nur die geringste Veränderung erleidet. Wahrscheinlich ist die in der Pflanze vorhandene Verbindung ein sehr leicht zersetzbares Glucosid einer Polygallussäure.

Neuere Versuche von Sac[2]), welcher aus 43 p. C. Gerbsäuren enthaltenden Galläpfeln durch dreimonatliche Gährung 50 p. C. Gallussäure erhielt, bestätigen vollkommen Schiff's Auffassung[3]).

Die für die technische Verwendung höchst wichtige Aufgabe, den Gehalt an Gerbsäure in den verschiedenen von der Natur gelieferten Materialien mit Sicherheit zu ermitteln, hat einer ganzen Reihe von auf den verschiedensten Principien beruhenden Methoden der Gerbsäurebestimmung den Ursprung gegeben, und es ist in der That gelungen, die technische Bestimmung der Gerbsäure zu einem bedeutenden Grad der Genauigkeit zu bringen. Eine Uebersicht dieser verschie-

[1]) Schiff, Ber. chem. Ges. IV, 232, 967; Ann. Chem. Pharm. CLXX, 43. [2]) Sac, Compt. rend. LXXII, 766. [3]) Zur Literatur der verschiedenen Gerbsäuren vergl. ferner: Rochleder, Wien. Acad. Ber. LIV, 607; J. pr. Chem. C, 346, über den Gerbstoff der Rosskastanie. — Rembold, Wien. Acad. Ber. LV, 559, über Chinagerbsäure; Derselbe ibid. 571 über Granatgerbsäure; ibid. LVI, 391 über Tormentillgerbstoff. — Grabowski, ibid. LV, 562 über Ratanhiagerbsäure; ibid. LVI, 387 über Eichengerbsäure. — Malin, ibid. LV, 564 über Filixgerbsäure. — Rochleder, ibid. LVIII, 169, 222 über den Gerbstoff von *Abies pectinata*. — Löwe, J. pr. Chem. CV, 32, 75 über Catechugerbsäure. — Dreykorn und Reichardt, Dingl. pol. J. CXCV, 157 über den Gerbstoff des Erlenholzes. — Wagner, Dingl. pol. J. CCV, 137 über die Sumacharten. — Löwe, Zeitschr. f. anal. Chem. XII, 128 über Sumachgerbsäure.

denen Methoden, die nach den im Wesentlichen übereinstimmenden vergleichenden Versuchen von Fr. Gauhe[1]), Hallwachs[2]), C. O. Cech[3]) und Anderen mehr oder weniger brauchbar sind, möge in Kurzem folgen.

Persoz's[4]) ursprüngliches Verfahren, nach welchem die verdünnte Gerbsäurelösung durch eine mit Salmiak versetzte Zinnchlorürlösung gefällt und das Volumen des Niederschlags von Zinnoxydultannat nach 10- bis 12stündiger Ruhe in einem graduirten Cylinder gemessen wird, wurde von Risler-Beunat[5]) dahin modificirt, dass er den Niederschlag durch Glühen mit salpetersaurem Ammon in Zinnoxyd überführt und dies gewichtsanalytisch bestimmt.

Das zuerst von Fehling[6]) angegebene Verfahren besteht in der Fällung der Gerbsäure durch eine titrirte Leimlösung, welche man so lange zufliessen lässt, bis keine Trübung mehr erfolgt. G. Müller[7]) verbessserte es später durch Zusatz von Alaun zur Leimlösung, wodurch sich der Niederschlag besser absetzt. F. Schulze[8]) empfiehlt, sowohl die titrirte Leimlösung, als auch den Gerbstoffauszug mit Salmiak zu sättigen, um das Absetzen des Niederschlags zu befördern.

Die ursprünglich von Monier[9]) empfohlene Methode, welche auf der Oxydation der Gerbsäure durch titrirte Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rothfärbung beruht, ist durch die Verbesserungen von Löwenthal[10]) und später C. Neubauer[11]) zu einer der genauesten gestaltet worden. Löwenthal führte als Indicator der Endreaction eine Indigolösung ein, auf Grund der Thatsache, dass Gerbsäure und Indigolösung stets gleichzeitig durch Chamäleon oxydirt werden und dass mit der letzten Spur des letzteren auch die letzte Spur der ersteren verschwindet. C. Neubauer schlägt mit Rücksicht darauf, dass durch die Chamäleonlösung auch die in den meisten Gerbstofflösungen vorhandene Pectinsäure (J. Löwe) oxydirt wird und also die Resultate etwas zu hoch ausfallen, folgende Modification vor: Eine Probe der Gerbstofflösung wird direct nach Löwenthal bestimmt, eine zweite Probe wird mit Thierkohle behandelt, wodurch die Gerbsäure (und auch Gallussäure),

[1]) Gauhe, Fresen. Zeitschr. f. anal. Chem. 1864, 122. [2]) Hallwachs, Dingl. pol. J. CLXXX, 53. [3]) Cech, Diss. Heidelberg 1867; vergl. Günther, Russ. Zeitschr. Pharm. IX, 161, 194, 225; Büchner, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 250, 330; Braun, Zeitschr. f. anal. Chem. 1868, 130. [4]) Persoz, Traité de l'impression des tissus I, 284. [5]) Risler-Beunat, Zeitschr. f. anal. Chem. 1863, 287. [6]) Fehling, Dingl. pol. J. CXXX, 53. [7]) Müller, Dingl. pol. J. CLI, 69. [8]) Schulze, Dingl. pol. J. CLXXXII, 182; ferner Vogel, Illustr. Gewerbebl. 1867, Nr. 1. [9]) Monier, Compt. rend. XLVI, 577. [10]) Löwenthal, J. pr. Chem. LXXXI, 150. [11]) Neubauer, Zeitschr. f. anal. Chem. 1871, 1; vergl. Merrick, Amer. Chemist III, 324; IV, 15, 202; Escourt Chem. News XXIX, 109; Procter, ibid. XXX, 51.

nicht aber die Pectinsäure, der Lösung vollständig entzogen wird, dann filtrirt und ebenfalls bestimmt; die Differenz beider Bestimmungen ergiebt den Gerbsäuregehalt.

H. Fleck[1]) gründete eine Methode der Gerbsäurebestimmung auf die Thatsache, dass Gerbsäure und Gallussäure durch essigsaures Kupferoxyd gefällt werden; das gallussaure Kupfer löst sich in kohlensaurem Ammoniak, das gerbsaure nicht; den Kupferüberschuss bestimmt er maassanalytisch durch Titriren mit Cyankalium. Sackur und Wolff[2]) bestimmen das Kupfer im abfiltrirten Niederschlag gewichtsanalytisch als Kupferoxyd[3]).

Handtke's[4]) Methode besteht in dem vorsichtigen Zusetzen einer mit essigsaurem Natron und freier Essigsäure versetzten titrirten Lösung von essigsaurem Eisenoxyd zu der verdünnten Gerbsäurelösung, bis die blauschwarze Flüssigkeit klar wird und der Niederschlag sich absetzt.

Nach Hammer's[5]) empfehlenswerthem Vorschlag wird das Volumgewicht der Gerbstofflösung durch ein Aräometer oder Pyknometer bestimmt, sodann die Gerbsäure durch trocknes Hautpulver ausgefällt, wobei die Gallussäure in Lösung bleibt, und nach dem Filtriren wird dann nochmals das Volumgewicht bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen ergiebt nach einer von Hammer entworfenen Tabelle den Gehalt der Lösung an Gerbsäure.

Auf demselben Princip beruht die kürzlich von Müntz und Ramspacher[6]) angegebene Modification.

Nach Gerland[7]) wird die Gerbsäure durch eine mit Salmiak versetzte titrirte Brechweinsteinlösung als gerbsaures Antimonoxyd gefällt; das Aufhören der Fällung bezeichnet das Ende der Reaction.

R. Wildenstein's[8]) colorimetrische Probe besteht darin, dass mit citronensaurem Eisenoxyd imprägnirte Papierstreifen in die Gerbsäurelösung getaucht werden; der Grad der Schwärzung des Papiers bezeichnet nach Maassgabe einer colorimetrischen Scala den Gerbsäuregehalt.

Mittenzwey's[9]) Methode basirt auf der Eigenschaft der Gerbsäure, in alkalischer Lösung ein bestimmtes Volum Sauerstoff aus der Luft zu absorbiren; bei Gegenwart erheblicher Mengen von Gallussäure, welche den Sauerstoff bedeutend rascher absorbirt als die Gerbsäure,

[1]) Fleck, Wagn. Jahresber. 1860, 531. [2]) Sackur und Wolff, Wagn. Jahresber. 1861, 624; vergl. Watts, Pharm. J. Trans. VIII, 515; X, 223. [3]) Pavesi und Rotondi, Ber. chem. Ges. 1874, 590; Gazz. chim. ital. 1874, 194. [4]) Handtke, J. pr. Chem. LXXXII, 345. [5]) Hammer, J. pr. Chem. LXXXI, 159. [6]) Müntz und Ramspacher, Compt. rend. CXXIX, 380; Ber. chem. Ges. 1874, 1540. [7]) Gerland, Chem. News VIII, 54; vergl. Koller, Zeitschr. f. anal. Chem. 1866, 235. [8]) Wildenstein, Zeitschr. f. anal. Chem. 1863, 137; vergl. Vogel, Deutsche illustr. Gewerbeztg. 1865, Nr. 49. [9]) Mittenzwey, J. pr. Chem. XCI, 81.

wird einerseits die Gesammtmenge beider bestimmt, andererseits in einem zweiten Versuche die Gerbsäure durch thierische Haut ausgefällt und im Filtrat der Gehalt an Gallussäure ermittelt.

A. Terreil[1]) wandte in neuester Zeit abermals Mittenzwey's Princip zur Construction eines von ihm beschriebenen Apparates an.

Commaille[2]) giebt eine Methode, welche auf der schon von Millon beobachteten Thatsache beruht, dass Gerbsäure auch bei Gegenwart von Blausäure durch Jodsäure oxydirt wird, während die Oxydation anderer gleichzeitig vorhandener organischer Substanzen durch dasselbe Reagenz durch Blausäure verhindert wird; der Ueberschuss der titrirten Jodsäurelösung wird gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt.

R. Wagner[3]) hat ein neues Verfahren der Gerbsäurebestimmung vorgeschlagen, welches auf der Eigenschaft der Gerbsäure beruht, mit Alkaloiden schwer lösliche Verbindungen einzugehen, welche auf eine Fuchsinlösung ohne Einwirkung sind, während die Gerbsäure im freien Zustande Fuchsinlösungen entfärbt. Eine titrirte, mit Schwefelsäure angesäuerte und mit essigsaurem Rosanilin roth gefärbte Lösung von schwefelsaurem Cinchonin wird der Gerbsäurelösung zugesetzt, bis eine bleibende Röthung eintritt.

R. Pribram[4]) empfiehlt, die Gerbstofflösung mit Bleizuckerlösung zu fällen, den bei 120 bis 130^0 getrockneten Niederschlag von Bleitannat vor und nach dem Glühen mit Salpetersäure zu wägen; die Differenz giebt die Gerbsäuremenge.

Nach W. Gintl[5]) giebt diese Methode keine brauchbaren Resultate, weil nicht nur die Gerbsäure, sondern auch andere ihr beigemengte organische Substanzen durch Bleizucker gefällt werden.

Schmidt[6]) trennt zuerst die Gerbsäure von den anderen ebenfalls durch Bleizucker fällbaren Substanzen durch Absorption mittelst Thierkohle und bestimmt sie nachher durch titrirte Bleizuckerlösung.

Prud'homme[7]) giebt eine volumetrische Bestimmungsmethode an, die darauf beruht, dass Chlorkalklösung Anilinfarben bei Gegenwart von Gerbsäure erst dann verändert, wenn alle Gerbsäure zerstört ist, und dass die Gerbsäure von fremden, ebenfalls durch Chlorkalk oxydirbaren organischen Substanzen durch Fällung mittelst Anilingrün (Methylgrün) getrennt werden kann. Er bestimmt nun einerseits den

1) Terreil, Dingl. pol. J. CCXII, 259; Compt. rend. LXXVIII, 690.
2) Commaille, Compt. rend. LIX, 399; Polyt. Centralbl. 1865, 287.
3) Wagner, Zeitschr. f. anal. Chem. 1866, 1; vergl. Büchner, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 250 und 320; Salzer, Zeitschr. f. anal. Chem. VII, 70.
4) Pribram, Wittstein's Vierteljahrsschr. 1866, 4. Heft, 269; 5) Gintl, Zeitschr. f. Chem. 1868, 144. 6) Schmidt, Ber. chem. Ges. 1874, 363; Bull. soc. chim. XXI, 256. 7) Prud'homme, Ber. chem. Ges. 1874, 262; Bull. soc. chim. XXI, 169.

Totalverbrauch einer titrirten Chlorkalklösung, andererseits den Verbrauch bei einer mit Methylgrün ausgefällten filtrirten Gerbstofflösung; die Differenz soll den Gerbsäuregehalt ergeben.

Zur Bestimmung des Gerbsäuregehalts im Wein schlägt E. Grassi [1]) vor, die mit Weingeist versetzte Flüssigkeit mit Barytwasser zu fällen. Beim Erwärmen des Niederschlags mit Salmiak und Ammoniumnitrat bleibt nur Bariumtannat ungelöst, welches mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird; in dem Filtrat wird die Gerbsäure mittelst Chamäleonlösung bestimmt.

Carpeni [2]) wendet zur Bestimmung der Gerbsäure im Wein essigsaures Zink, gelöst in überschüssigem Ammoniak, an. Das Zinktannat ist unlöslich in Wasser, Ammoniak und überschüssigem essigsauren Zink, während andere Zinksalze sich darin lösen. Der Niederschlag wird mit siedendem Wasser ausgewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die Gerbsäure durch Chamäleonlösung bestimmt.

Mittelst dieser von den verschiedensten Gesichtspunkten ausgehenden mehr oder minder genauen Methoden der Gerbsäurebestimmung ist es möglich geworden, den Gehalt der Rohmaterialien an Gerbstoff mit für die Technik hinreichender Schärfe zu ermitteln, um sowohl den Grad ihrer Brauchbarkeit für die praktischen Zwecke wie ihren Tauschwerth feststellen zu können. Dass die Bestimmungen vielfach noch erheblich differiren, liegt grossentheils an der verschiedenen Reinheit der angewandten Gerbsäuren. H. Schiff [3]) macht daher den Vorschlag, als Vergleichungsobject nur reine Digallussäure (aus Gallussäure mittelst Arsensäure bereitet) in Anwendung zu bringen, und auf sie die Gerbstoffbestimmungen zu beziehen.

Auf eine Reihe neuerer Gerbstoffbestimmungen mag hier verwiesen werden [4]).

Die Galläpfelgerbsäure, das Tannin, wird für ihre ausgedehnte medicinische und technische Verwendung in grösserem Maassstabe meist dargestellt durch wiederholtes Ausziehen des Galläpfelpulvers (8 Thle.) mit einem Gemisch von 3 Thln. Alkohol und 12 Thln. Aether, Zusatz von 12 Thln. Wasser zu dem Auszug, Abdestilliren des Alkohols und Aethers und Eindampfen der filtrirten wässerigen Lösung. Durch nochmaliges Lösen in Wasser und Behandeln der Lösung mit Thierkohle wird sie gereinigt [5]).

[1]) Grassi, Dingl. pol. J. CCXVI, 96. [2]) Carpeni, Dingl. pol. J. CCXVI, 452. [3]) Schiff, Ber. chem. Ges. 1874, 590. [4]) Fraas, Ergebnisse der Münchener Versuchsstation 3. Heft, 45; Feser, Zeitschr. d. landw. Vereins in Bayern 1862, 403; Commaille, Wagn. Jahresber. 1864, 600; Schulze, Dingl. pol. J. CLXXXII, 158; Wagn. Jahresber. 1866, 610; Rothe, Wagn. Jahresber. 1868, 698; Barrow, Chem. News XIX, 116. [5]) Ueber die Darstellung reinen Tannins vergl. Löwe, Zeitschr. f. anal. Chem. 1872, 365; Heinz, Dingl. pol. J. CXCVII, 96.

Auch einige andere Gerbsäuren, wie die Catechu- und Moringerbsäure, lassen sich durch Ausziehen mit Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren ziemlich rein erhalten. Die übrigen können, obwohl keineswegs in ganz reinem Zustande, mittelst der von Hlasiwetz eingeführten Methode durch Fällen mit Bleizuckerlösung und Zersetzung des Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Sie kommen indess in der Industrie ausschliesslich in Gestalt ihres Rohmaterials resp. des Extracts desselben zur Verwendung.

Die praktische Anwendung der Gerbsäuren ist entsprechend den merkwürdigen schätzbaren Eigenschaften derselben eine sehr vielseitige. Ihre adstringirenden Wirkungen begründen ihre Verwendung in der Medicin und als Antisepticum in den Gährungsgewerben, der Bier- und Weinfabrikation. Die Eigenschaft, mit Eisensalzen schwarzblaue Verbindungen einzugehen, befähigt sie zur Verwendung bei der Tintenfabrikation. Endlich ihre Fähigkeit, sowohl mit Farbstoffen als mit gewissen Bestandtheilen der thierischen Haut schwerlösliche Verbindungen zu bilden, begründet ihren ausgedehnten Gebrauch in der Färberei als Beizmittel und in der Gerberei.

Keineswegs allen Gerbsäuren der verschiedenen Pflanzen kommen diese Eigenschaften in gleichem Maasse zu. Es ist daher bei der Auswahl der Rohmaterialien nicht allein der Gehalt an Gerbstoff und der Handelswerth des Materials maassgebend.

Zu therapeutischen Zwecken findet jetzt fast ausschliesslich das Tannin in allen den Fällen Verwendung, wo früher sogenannte adstringirende Rinden und Pflanzensäfte resp. deren Extracte gebraucht wurden.

Für die Bierbrauerei[1]) und Weinfabrikation[2]) ist das Tannin in neuerer Zeit von der grössten Bedeutung geworden. Es wird vielfach als Ersatzmittel für den Hopfen gebraucht, indem es die klärende und conservirende Wirkung desselben in vollem Maasse besitzt.

Zum Klären des Weines führt der Zusatz von Tannin schneller und sicherer zum Ziele, als „das Schönen“ mit Hausenblase, da es die Fähigkeit besitzt, die den Wein trübenden suspendirten Theile niederzureissen. Tannin ist namentlich zu verwenden bei vorwiegend albuminreichen Weinen, während bei tanninreichen Weinen der Zusatz von Eiweiss sich empfiehlt, da die Wirkungen dieser Mittel sich gegenseitig ergänzen.

Ueber den conservirenden Einfluss des Tannins auf den Wein hat, veranlasst durch die Beobachtungen Pasteur's, dass die Krank-

[1]) Vergl. Brescius, Monit. scientif. III, 608; Dingl. pol. J. CC, 424; ibid. CCII, 310; Bayer. Bierbrauer 1871, Nr. 1 und 6. [2]) Vergl. P. Wagner, Ber. d. landwirthsch. Versuchsstation Darmstadt 1874; Naumann's Jahresber. 1874, 1178.

heiten des Weines durch mikroskopische pflanzliche Organismen hervorgerufen werden, Parent[1]) unter Mitwirkung von Nodot eine eingehende Untersuchung angestellt. Er gelangt zu dem Resultat, dass Tannin die Vermehrung der pflanzlichen Organismen hemmt. Parent erklärt die aus der Traube gewonnene Gerbsäure für die geeignetste, da z. B. Gallusgerbsäure dem Wein einen unangenehmen Beigeschmack verleihe. Die Anwendung von Gerbsäure macht, wie er ferner angiebt, das „Pasteurisiren" (Erhitzen des Weines auf 60°) oder Alkoholzusatz völlig überflüssig. Parent erklärt, mittelst seiner Methode nicht nur den Wein ganz klar und haltbar und zu den weitesten Transporten fähig, sondern auch kranken Wein wieder brauchbar machen zu können.

Zur Bereitung guter Tinte werden fast stets angewandt aleppische und chinesische Galläpfel, seltener Knoppern, Eichenholz, Sumach, Catechu, Tormentillwurzel, Bahlah, Dividivi, Kinogummi.

Der die Tinte bildende schwarzblaue Niederschlag ist gerbsaures Eisenoxyduloxyd und kann erzeugt werden einerseits in Eisenoxydlösungen, indem ein Theil des Oxyds durch die Gerbsäure zu Oxydul reducirt wird; am besten indess, indem ein Gemisch der Gerbstofflösung mit der Lösung eines Eisenoxydulsalzes, welches in concentrirter Lösung für sich einen weissen Niederschlag hervorbringt, der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt wird; allmälig setzt sich das schwarzblaue gerbsaure Eisenoxyduloxyd ab. Gallussäure, der gewöhnliche Begleiter der Gerbsäure in den Galläpfeln, verhält sich gegen Eisensalze in ganz derselben Weise. Zum Verdunkeln der Farbe der Tinte wird vielfach noch der Zusatz eines anderen Farbstoffes, eines Blauholzauszuges (Blauholz-Galläpfeltinte) oder einer Indigolösung (Alizarin-Tinte) gemacht. Der Zusatz von arabischem oder Senegalgummi oder Dextrinsyrup bezweckt die Suspendirung des Eisenniederschlages.

C. H. Viedt[2]) hat in einer ausführlichen Arbeit über die Herstellung von Tinten auch die geeignetsten Verhältnisse zur Bereitung guter Gerbsäuretinten gegeben (vergl. den Artikel dieses Werks „Tinten").

In der Färberei finden die Gerbsäuren und vor Allem das Tannin vielfache Verwendung auf Grund ihrer Eigenschaft, sowohl mit der pflanzlichen und thierischen Faser, als auch mit Farbstoffen beständige mechanische Verbindungen einzugehen. Die meisten pflanzlichen Pigmente sind nur vermittelst Beizen zum Färben verwendbar. Die zu färbenden Zeuge werden zuerst mit der Beize versehen und erst nach Befestigung derselben in die Farbstofflösung gebracht. Die

[1]) Parent, Dingl. pol. J. CCI, 376. [2]) Viedt, Dingl. pol. J. CCXVI, 453 ff.

Gerbsäuren werden namentlich bei den Krapppigmenten, dem Cochenillefarbstoff und zum Fixiren der Anilinfarbstoffe auf Baumwolle und Leinen benutzt [1]).

Die wichtigste technische Verwendung finden die Gerbsäuren zur Verwandlung der Haut in Leder, in der sogenannten Lohgerberei. Es ist Thatsache, dass schon die ältesten Naturvölker sich der Thierhäute zur Kleidung und zu sonstigen Zwecken bedienten; welche Methoden sie zur Conservirung der Felle anwandten, entzieht sich vollkommen unserer Kenntniss. Es lässt sich indess wohl annehmen, dass auch die Verwendung gerbstoffhaltiger Pflanzentheile schon alten Datums ist. Mehr als alle anderen Industriezweige hat sich die Gerberei auf rein empirischem Wege entwickelt. Erst in neuester Zeit ist es gelungen, einen Einblick in das eigentliche Wesen dieses Processes zu gewinnen und dadurch zuerst ist die Grundlage einer rationellen Gerberei nach wissenschaftlichen Gesichtspunkten geschaffen worden. Die verschiedensten Körper können als Gerbstoffe Verwendung finden, sofern sie die Fähigkeit besitzen, die Neigung der Haut zur Fäulniss möglichst aufzuheben und das Zusammenkleben der Fasern der Haut beim Trocknen zu verhindern.

Die Gerbung mit vegetabilischen Gerbstoffen pflegt man als Loh- oder Rothgerberei, das Gerben mit Thonerdesalzen, Kochsalz etc. als Weissgerberei und das Gerben mittelst Einwirkung von Fetten als Sämischgerberei zu unterscheiden. Diesen drei Hauptzweigen der Gerberei schliessen sich indess in neuerer Zeit mehr und mehr neue Methoden an.

Für den relativen Werth der zahlreichen Materialien für die Gerberei ist nicht allein der Gehalt an Gerbsäure maassgebend, sondern auch die Fähigkeit derselben, mit den Bestandtheilen der Haut beständige mechanische Verbindungen einzugehen. Die Auswahl der Gerbstoffe hängt ferner naturgemäss von localen Verhältnissen ab.

In Amerika wird in der Neuzeit die Rinde der Hemlocktanne *(Abies Canadensis)* als vorzügliches Gerbmaterial benutzt. Sie enthält nach Nessler [2]) 14·3 p. C. Gerbsäure.

Park [3]) empfiehlt das Holz der Muskito-Eiche (*Algarobia glandulosa*) und der Lebenseiche (*Quercus vireus*) in Texas als gutes Gerbmaterial; der Extract des ersteren enthält nach Park 30 p. C., der des letzteren 50 p. C. Gerbstoff.

[1]) Vergl. Kurtz, Dingl. pol. J. CCV, 576; Austerlitz, Dingl. pol. J. CCVIII, 397; Musterzeitung 1873, Nr. 8; Calvert, J. pr. Chem. LXIV, 448. Ueber die Benutzung des Tannins in der Photographie zum Ueberziehen der Platten vergl. Schultz-Sellack, Pogg. Ann. CXLIII, 171. [2]) Nessler, Dingl. pol. J. CLXXXIII, 415. [3]) Park, Polyt. Centralbl. 1872, 1026; Mc Murtrie, Dingl. pol. J. CCXIII, 537.

Digeon[1]) liess sich die Anwendung der Blätter und Früchte des Johannisbrodbaums *(Ceratonia siliqua)* als Gerbmaterial (für Frankreich) patentiren.

Eine wissenschaftliche Begründung des Wesens der Gerberei ist erst eine Errungenschaft des letzten Decenniums. Die früheren Ansichten gingen alle dahin, dass das Leder eine chemische Verbindung der thierischen Haut mit Gerbstoff sei.

Erst die bahnbrechenden Untersuchungen Fr. Knapp's[2]) zeigten auf das Schlagendste, dass Leder unmöglich eine chemische Verbindung sein kann. Es gelang ihm ohne allen Gerbstoff Leder zu erzeugen durch Verdrängen des Wassers aus den Poren der Haut mittelst Chlorcalciums und wasserfreien Aethers und durch Zusammenbringen eines solchen Leders mit Wasser es wieder in Haut zu verwandeln. Knapp's Versuche zeigten, dass bei der Gerbung das Gerbmittel nicht in bestimmten unveränderlichen Verhältnissen von der Haut aufgenommen wird, sondern dass diese ganz von der Concentration und Natur des Lösungsmittels abhängen. Die Gerbmittel haben keine andere Bedeutung, als dass sie in die Poren der Haut eindringen, die Fasern umhüllen resp. sich auf ihnen durch Flächenanziehung niederschlagen. Dadurch wird das Zusammenkleben der Fasern beim Eintrocknen der Haut verhindert, sie bleibt geschmeidig und biegsam, ist in Leder verwandelt. Leder ist keine chemische Verbindung, sondern ein mechanisches Gemenge; es ist Haut, deren Fasern durch Umhüllung mit einem Gerbmaterial verhindert sind, beim Trocknen zusammenzukleben. Bei der Lohgerberei wird die Faser nach dem Präpariren mit Kalk mit Gerbstoff, bei der Weissgerberei mit einem Thonerdesalz imprägnirt, bei der Sämischgerberei mit Fett überzogen. Ganz ebenso wirken auch Eisenoxyd- und Chromoxydsalze und Pikrinsäure. Knapp hält die Gerberei nur für einen speciellen Fall des Processes der Färberei und vergleicht die Verschiedenheit der Kraft, mit welcher bei der Loh- und Weissgerberei der Gerbstoff auf der Haut festgehalten wird, mit den echten und unechten Farben.

In seiner zweiten Untersuchung über das Wesen der Weissgerberei[3]) machte Fr. Knapp die Wirkung des Alauns und des Kochsalzes und der sogenannten „Nahrung“ zum Gegenstand des speciellen Studiums.

Von weiteren neueren Arbeiten über die Theorie des Gerbens ist zunächst zu erwähnen die Untersuchung von A. Rollet[4]), welcher auf mikroskopisch-chemischem Wege nachwies, dass bei Behandlung des

[1]) Digeon, Bull. soc. chim. 1873, XX, 333. [2]) Knapp, Natur und Wesen der Gerberei und des Leders, München 1858; Dingl. pol. J. CXLIX, 305, 378. [3]) Knapp, Dingl. pol. J. CLXXXI, 311. [4]) Rollet, Sitzungsbericht d. Wiener Akad. XXX, 37.

Bindegewebes mit alkalischen Erden, namentlich Kalk- und Barytwasser, wie sie in der Gerberei beim „Kalken" stattfindet, die einzelnen Fasern des Bindegewebes ohne Aenderung ihrer morphologischen Beschaffenheit isolirt werden durch Auflösung eines Eiweissstoffes, der ihr Zusammenkleben bewirkt und durch Säuren aus der Lösung abgeschieden wird.

Auf die Arbeiten von A. Müntz [1]), der durch Analysen der Haut in den verschiedenen Stadien des Gerbprocesses weitere Anhaltspunkte für die beim Gerben stattfindenden Vorgänge zu gewinnen suchte, und von Lietzmann [2]) mag hier verwiesen werden.

Einen wesentlichen Beitrag zu dieser Frage hat die im technischen Laboratorium des Collegium Carolinum zu Braunschweig ausgeführte umfassende Untersuchung von A. Reimer [3]), „Studien zur wissenschaftlichen Begründung der Gerberei" geliefert. Es gelang Reimer, aus dem Corium durch Behandeln mit Kalkwasser, Barytwasser oder verdünnter Kochsalzlösung einen Stoff auszuziehen, den er Coriin nennt und dem er die Formel $C_{30} H_{50} N_{10} O_{15}$ giebt. Ferner isolirte er durch Ausziehen mit sehr verdünnter Essigsäure eine andere, Hautfibroin genannte Substanz von der Zusammensetzung $C_{15} H_{23} N_5 O_6$, die er für isomer mit dem von Cramer [4]) in der Seide gefundenen Faserstoff (Fibroïn) hält.

Diese beiden Stoffe, von denen den ersteren jedenfalls schon Rollet unter den Händen hatte, sind nach Reimer's Versuchen die Träger des Gerbprocesses. Sie werden durch die verschiedenen Gerbstoffe als schwerlösliche Verbindungen mit diesen gefällt, wodurch ihre zusammenklebende Wirkung beim Trocknen der Haut verhindert wird.

Sie werden gelöst durch Alkalien, dagegen gefällt durch concentrirte Kochsalzlösung, durch ein Gemisch von Kochsalz und Alaun, wobei letzterer in den Niederschlag als neutrales Thonerdesalz eingeht. Organische Säuren, die sich beim Liegen der Häute an der Luft durch Gährung bilden, befördern beträchtlich die Fällung. Reine Alaunlösung fällt das Coriin und Hautfibroïn nicht, ist daher nicht fähig zu gerben. Auch die vegetabilischen Gerbstoffe gehen mit diesen Substanzen schwer lösliche Verbindungen ein.

Eine Lösung von reinem Bindegewebe absorbirte 101·9 p. C. Gerbsäure.

Eine mit 10 p. C. Säure (Butter-, Milch- und Essigsäure) versetzte Lösung absorbirte 123 p. C. Gerbsäure.

Die Versuche, mit Chromalaun und Eisenalaun zu gerben, führten Reimer zu denselben Resultaten wie bei Anwendung von Kalialaun.

[1]) Müntz, Ann. chim. phys. Juli 1870, 309. [2]) Lietzmann, Die Herstellung der Leder in ihren chemischen und physikalischen Vorgängen, Berlin 1870. [3]) Reimer, Dingl. pol. J. CCV, 143, 248, 457. [4]) Cramer, J. pr. Chem. XCVI, 76.

Die Gerbung durch Eisensalze ist indess nicht widerstandsfähig gegen Wasser. Am haltbarsten ist sie bei Fixirung des Eisensalzes auf der Faser nach dem Vorschlage von Fr. Knapp als Eisenseife.

Das Hautfibroïn behält auch nach seiner Vereinigung mit den Gerbstoffen die Fähigkeit, sich wie im unverbundenen Zustande in Leim zu verwandeln. Indess bleibt die Gerbsäure mit dem Leim verbunden, während die anorganischen Gerbstoffe keine unlösliche Verbindung mit Leim eingehen, sondern schon durch kaltes Wasser, leichter durch kochendes, aufgelöst und getrennt werden.

Reimer kommt zu dem schon von Knapp aufgestellten Resultat, dass die Erscheinungen beim Gerben der thierischen Haut vollkommen die analogen sind wie beim Färben der thierischen Faser, dass sie wie diese nach den Gesetzen der Capillaranziehung vor sich gehen.

Gallussäure, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(OH)_3\\ COOH\end{matrix}\right.$ und Pyrogallussäure, $C_6H_3(OH)_3$, die schon von Scheele 1785 entdeckten Zersetzungsproducte der Gallusäpfelgerbsäure, finden wegen ihrer Eigenschaft, die Oxyde der edlen Metalle, speciell Silberlösungen zu reduciren, ausgedehnte Verwendung in der Photographie zum Entwickeln der Bilder, und zwar wird jetzt fast ausschliesslich die Pyrogallussäure zu diesem Zweck benutzt und in grösserem Maassstabe dargestellt, so dass die Bereitung der Gallussäure vorzugsweise als Mittel zur Darstellung der Pyrogallussäure dient.

Die Gallussäure, deren Beziehungen zum Tannin durch die citirten Arbeiten von H. Schiff völlig aufgeklärt sind, und deren Constitution durch die Synthese aus Dijodsalicylsäure, $C_6H_2J_2\left\{\begin{matrix}OH\\ COOH\end{matrix}\right.$, mittelst Aetzkali Lautemann[1]) erwiesen ist, findet sich fertig gebildet neben Gerbsäure in vielen Pflanzen, namentlich in den Galläpfeln, in den Mangokörnern, im Dividivi (den Früchten von *Caesalpinia coriaria)*, im Thee etc.

Nach Stenhouse[2]) kann sie aus diesen Pflanzen durch Auskochen mit Wasser gewonnen und von der beigemengten Gerbsäure dadurch getrennt werden, dass man diese mit Leimlösung fällt, und das Leimtannat abfiltrirt.

Den geeignetsten Ausgangspunkt zu ihrer Darstellung bildet die Galläpfelgerbsäure, die sowohl bei Einwirkung von Alkalien als Säuren oder durch die Wirkung des in den Galläpfeln enthaltenen Ferments leicht in Gallussäure übergeht.

1) Lautemann, Ann. Chem. CXX, 299 2) Stenhouse, Ann. Chem. XLV, 9.

Das ursprünglich von Scheele herrührende, später von Braconnot[1]) verbesserte Verfahren bestand darin, gestossene Galläpfel unter wiederholter Befeuchtung mit Wasser in einem offenen Gefäss sechs Wochen lang bei einer Temperatur von 20 bis 28° sich selbst zu überlassen, sodann die Masse mit Wasser auszukochen und die Lösung krystallisiren zu lassen.

Wittstein[2]) erhielt nach demselben Princip aus chinesischen Galläpfeln 50 p. C. Gallussäure.

Steer[3]) erhielt so aus 100 Pfd. türkischer Galläpfel 24 Pfd. Gallussäure. Nach Liebig[4]) lässt sich die Gallussäure schneller durch Kochen der Galläpfelgerbsäure oder des Galläpfelauszugs mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure darstellen.

Die Gallussäure, welcher die schätzbaren Eigenschaften des Tannins abgehen, dient hauptsächlich zur Bereitung der Pyrogallussäure.

Die Pyrogallussäure, deren Verhältniss zur Gallussäure zuerst von Pelouze richtig erkannt wurde, entsteht beim Erhitzen der Gallussäure auf 200° unter Abspaltung von Kohlensäure nach der Gleichung $C_7H_6O_5 = CO_2 + C_6H_6O_3$.

Sie kann auch aus dem rohen Galläpfelextract direct durch Destillation gewonnen werden. So wird nach Stenhouse[5]) der getrocknete und gepulverte Galläpfelextract in einem eisernen mit einem Papierhut bedeckten Topf trocken destillirt; er gewann so etwa 10 p. C. Pyrogallussäure. H. Grüneberg[6]) erhielt auf dieselbe Weise aus dem Extract der chinesischen Galläpfel 4 p. C. Pyrogallussäure.

Liebig[7]) gab folgendes Verfahren zur Darstellung der Pyrogallussäure: Gallussäure, bei 100° getrocknet, wird in einer tubulirten Retorte unter gleichzeitigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes im Oelbad auf 210 bis 220° erhitzt; die Ausbeute beträgt 30 bis 32 p. C. der angewandten Gallussäure.

In neuerer Zeit haben V. de Luynes und G. Esperandieu[8]) ein zur Bereitung im Grossen geeignetes Verfahren beschrieben, welches nahezu theoretische Ausbeute liefert. Gallussäure wird in einem Papin'schen Digestor aus Bronze mit dem 2 bis 3fachen Gewicht Wasser 1/2 Stunde auf 200 bis 210° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Thierkohle gekocht, filtrirt und eingedampft der Krystallisation überlassen. Die Pyrogallussäure wird dann durch Destillation ganz weiss erhalten.

[1]) Braconnot, Ann. chim. phys. IX, 181. [2]) Wittstein, Vierteljahrsschr. prakt. Pharm. II, 72. [3]) Steer, Wien. Akad. Ber. XXII, 249. [4]) Büchner, Ann. Chem. LIII, 180; vergl. Horsley, Dingl. pol. J. CXLVI, 435. [5]) Stenhouse, Ann. Chem. XLV, 1. [6]) Grüneberg, J. pr. Chem. LX, 479. [7]) Liebig, Ann. Chem. CI, 47. [8]) de Luynes und Esperandieu, Compt. rend. LXI, 487; Ann. Chem. CXXXVIII, 60.

Die charakteristischen chemischen Eigenschaften der Pyrogallussäure bedingen ihre mannigfache wissenschaftliche wie praktische Verwendung. Auf ihre Fähigkeit, in alkalischer Lösung den Sauerstoff energisch zu absorbiren, gründete Liebig [1]) seine bekannte Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs in der atmospärischen Luft.

Ihre stark reducirende Wirkung auf Gold- und Silbersalze involvirt ihre allgemeine Anwendung in der Photographie, sowie zu galvanoplastischen Zwecken, wobei die Flächen für die Elektricität leitend gemacht werden, indem durch Pyrogallussäure ein dünnes Häutchen metallischen Silbers darauf niedergeschlagen wird.

[1]) Liebig, Ann. Chem. LXXVII, 107.

Die Alkaloide.

Von Dr. **O. Hesse.**

Die Gruppe der Pflanzenbasen oder Alkaloide hat im Laufe der letzten zehn Jahre manche beachtenswerthe Bereicherung erfahren. Zwar ist die synthetische Darstellung der wichtigen Stoffe, welche hierher zählen, noch nicht geglückt, allein die Ergebnisse einiger Versuche berechtigen zu der Hoffnung, dass es der Chemie noch gelingen werde, auch hier wie auf anderen Gebieten dem wundervollen Wirken der Natur kräftig Concurrenz zu bieten.

Ganz besonders ist die Anzahl der Alkaloide durch die Entdeckung neuer Basen vermehrt worden. Wir können jedoch hiervon für vorliegenden Zweck nur das Wichtigere anführen und müssen uns damit begnügen, bezüglich des Weiteren auf die angeführten Literaturquellen, insbesondere auf die Jahresberichte der Chemie zu verweisen.

Morphin. Diese wichtige Pflanzenbase findet sich bekanntlich in dem Milchsafte der Mohnkapseln vor und zwar darin relativ am meisten etwa 14 Tage vor der Reife derselben. Beim Anritzen oder Anschneiden der Kapseln dringt aus den wunden Stellen derselben ein dicklicher, weisser, an der Luft bald braun werdender Saft hervor, welcher dann in geeigneter Weise gewonnen und nach seiner Verdickung (an der Luft, bei gelinder Wärme oder durch Zusatz consistenter Mittel) geformt, mit Mohnblättern, Papier etc. umhüllt und unter dem Namen Opium in den Handel gebracht wird. Diese Opiumcultur, welche in Aegypten, Kleinasien, Persien und Indien zu Hause ist, suchte Jul. Jobst[1]) in Württemberg einzubürgern, wo zum Zweck der Oelgewinnung grosse Länderstrecken mit Mohn angebaut werden. Jobst konnte ein Opium gewinnen, das frei von Mohnsamen und Pflanzentheilen einen Morphingehalt von

[1]) Jobst, Gewerbeblatt aus Württemberg 1869, S. 308. N. Repert. f. Pharm. XXI, 1.

13 p. C. zeigte, das also mehr Morphin enthielt als gegenwärtig das beste Bojaditsch. Ebenso günstig spricht sich Schwend[1]) über die Gewinnung dieser Drogue in Deutschland aus. Wie früher O. Desaga[2]), so macht auch Schwend eine ausführliche Mittheilung über Opiumgewinnung resp. über Mohnbau. Schwend berechnet, dass eine Hektare Land mit Mohn bepflanzt neben ca. 15 Ctr. Mohnsamen 10 Kg Opium liefere.

Auch in einigen Gegenden Schlesiens, wo Mohnpflanzen cultivirt werden, wurde nach dem Berichte der Breslauer Handelskammer pro 1870 ein Opium mit einem Gehalt von 13 bis 14 p. C. Morphin gewonnen. Desgleichen wurden am Rhein, in Oesterreich (namentlich auf den Herrschaften des Fürsten Schwarzenberg), in Spanien, in Nordamerika und in Australien bezügliche Versuche ausgeführt, welche recht gute Resultate lieferten.

Obgleich G. Merck schon früher (1848) bei Darmstadt ein Opium mit 16 p. C. Morphin erhielt, so neigt sich doch jetzt Merck[3]) in Folge seiner neuesten Versuche über diesen Gegenstand, welche ihm in dem einen Falle ein Opium mit kaum 2 p. C., in dem anderen aber ein solches mit 7 p. C. Morphin ergaben, der Ansicht zu, dass die Opiumcultur in Europa nicht lebensfähig sei, namentlich in Anbetracht der hohen Arbeitslöhne[4]), welche hier gezahlt werden. Auch ist Merck der Meinung, dass nicht für jeden District die Opiumcultur zu empfehlen sei, indem die Qualität des Opiums von den Bodenverhältnissen abhänge. Es gehe dies ganz besonders aus dem Umstand hervor, dass in Aegypten, der Geburtsstätte der Opiumcultur, ein Opium gewonnen werde, das bis jetzt nie den Gehalt des türkischen Products erreicht habe, obwohl demselben günstige Bedingungen zur Seite standen.

Indess hat sich ergeben, dass die geringere Qualität des ägyptischen Opiums vorzugsweise von der Sorglosigkeit bedingt ist, mit welcher dort die Ernte dieser wichtigen Drogue vorgenommen wird. Es war daher Gastinel[5]) auch möglich, nach Beseitigung dieser Uebelstände ein Opium mit 9 bis 10 p. C. Morphin zu gewinnen, das mithin bezüglich des Morphingehaltes einem guten türkischen Opium zur Seite gestellt werden kann.

Nicht minder als die Bodenculturen, denen irgend welcher Einfluss auf die Qualität des Opiums nicht abgesprochen werden kann, kommen die jeweilig herrschenden meteorologischen Verhältnisse bei der Opiumgewinnung in Betracht. Wenn Regenwetter eintritt, sobald die Kapseln

[1]) Schwend, N. Jahrb. f. Pharm. XXXIV, 74 u. 96. [2]) Oscar Desaga, Ueber den Anbau des orientalischen Mohn und Gewinnung des Opiums auf einheimischem Boden. Karlsruhe 1868. [3]) Merck, N. Jahrb. f. Pharm. XXXVIII, 65. [4]) Da sich zur Zeit der Opiumernte die Feldgeschäfte hier in Deutschland sehr zusammendrängen, so meint J. Jobst, dass sich nur solche Personen mit der Opiumernte zu befassen hätten, die zu den anderen Feldarbeiten nicht tauglich seien. [5]) Gastinel, Officieller Ausstellungsbericht: Die Arzneiwaaren, Bericht von Schroff, S. 43.

angeritzt worden sind, so wird der austretende Milchsaft abgewaschen und geht verloren, ebenso meist nach Regen, weil in diesem Falle der Saft zu wässerig oder verdünnt ist und leicht von der Mohnkapsel abtropft. Starker Wind und starker Thau beeinträchtigen gleichfalls die Opiumernte. Heisse trockne Erntezeit ergiebt wenig Opium, welches dann im Allgemeinen reichhaltiger an Morphin ist.

Ebenso muss die Opiumgewinnung zur rechten Zeit vorgenommen werden, nicht zu früh, da sonst die Kapseln leicht durchgeschnitten würden, noch zu spät, da, wie Verfasser[1]) gefunden hat, das Morphin mit zunehmender Reife der Mohnpflanze abnimmt, und schliesslich ganz verschwindet. Aus diesem Grunde erhielt offenbar Aubergier[2]) 1844 von weissem Mohn als erste Ernte ein Opium mit 8·57 p. C. Morphin, als zweite Ernte dagegen, welche 8 Tage später vorgenommen wurde, ein Opium mit nur 1·52 p. C. Morphin.

Obgleich die Opiumcultur in Deutschland und in Nordamerika sich in den ersten Stadien ihrer Entwickelung befindet, so ist dieselbe auch schon auf Abwege gerathen, indem man nämlich in Nordamerika sowohl wie in Württemberg das mühsame Einsammeln des Opiums dadurch abzukürzen suchte, dass man unmittelbar die ganze Mohnpflanze oder Theile derselben auspresste und den gewonnenen Saft eintrocknete. In solchem Präparat ist der Morphingehalt äusserst gering und nicht zu verwerthen.

Wenngleich in Deutschland bis jetzt schon hübsche Quantitäten von Opium gewonnen worden sind, so sind dieselben doch zu gering gewesen, um irgend welchen Einfluss auf den Markt auszuüben, noch das türkische Opium zur Morphindarstellung entbehrlich zu machen.

Wie bedeutend die Opiumcultur in Kleinasien ist, ergiebt sich aus dem Bericht von J. M. Stöckel[3]). Dort betrug die Opiumernte im Jahre 1871 etwa 7000 Couffen, 1872 etwa 4000 bis 5000 Couffen, (1 Couffe = circa 60 Kg, $1^1/_2$ Couffe = 1 Kiste).

Es wurden von Smyrna in den Monaten Januar bis Juni ausgeführt:

im Jahre	nach England	Nordamerika	dem Continent mit Holland	Singapur und China
1871	841	408	592	100 Kisten Opium.
1872	1102	480	704	466 „ „

Von diesem Opium wird das Tschikinté, d. i. die der Roba Commune[4]) entnommene Ausschusswaare, gewöhnlich in Deutschland und in Frankreich zur Morphingewinnung verwendet.

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 332. [2]) Aubergier, Gmelin, Chemie VII, S. 1326. [3]) Stöckel, Handelsbeilage zur Allgemeinen Zeitung vom 10. Aug. 1872. [4]) Die Roba Commune wird in der Gegend von Afioun Caraissar, Taunkauli und Uschak gesammelt und ist ein grossbrodiges Opium von 7·5 bis 9 p. C. Morphin. Mit „Yerli“ wird ein mittleres Opium bezeichnet, das in der Gegend von Kirkagatsch, Kiutahia und Akhissar gewonnen wird, endlich das beste Opium, „Bojaditsch“ genannt, weil es vorzugsweise in dem gleichnamigen Orte erzeugt wird.

Um jedoch die Morphinfabrikation von der Opiumgewinnung unabhängig zu machen, wurde der Vorschlag gemacht, die gepulverten Mohnkapseln nach Mohr's Methode der Morphinbereitung zu verarbeiten, wobei bis zu 0·3 p. C. Morphin erhalten werden sollen [1]).

Zur Darstellung des Morphins sind im Wesentlichen noch die früheren Methoden im Gebrauch. Doch glaubt man sich einige Erleichterung in der Darstellung dieses Alkaloids dadurch verschaffen zu können, dass man das Opium gleich anfangs mit heissem Terpentinöl (Gobley [2]) oder mit kochendem Benzin (J. Maisch [3]) extrahirt, um das bezüglich der Weiterverarbeitung für Manche lästige Kautschuk und Narcotin zu entfernen.

L. Schachtrupp [4]) empfiehlt, das Opium mit einem Ueberschuss von Sodalösung zu behandeln, die Masse einzutrocknen und mit heissem Benzol das darin Lösliche zu entfernen. Der wieder getrocknete Rückstand wird mit Wasser und concentrirter Essigsäure erwärmt, colirt und das Ungelöste von Neuem in dieser Weise behandelt. Die vereinigten Auszüge werden bis auf das doppelte Gewicht des angewandten Opiums verdampft und mit Ammoniak ausgefällt. Das nach längerer Zeit gesammelte Morphin wird wieder in Essigsäure gelöst, mit Ammoniak präcipitirt und zur schliesslichen Reinigung aus siedendem Amylalkohol umkrystallisirt.

Von den Salzen des Morphins wird das bis jetzt gebräuchliche Acetat mehr und mehr verlassen, lediglich deshalb, weil es leicht etwas Essigsäure verliert und dann keine klare Auflösung mehr giebt. Doch scheint es weit sicherer zu wirken als das Hydrochlorat, $C_{17}H_{19}NO_3, HCl + 3H_2O$, welches für das Acetat herangezogen wurde.

A. Matthiessen und C. A. R. Wright [5]) haben die wichtige Entdeckung gemacht, dass sich aus dem calmirend wirkenden Morphin durch Erhitzen mit Salzsäure unter Wasserverlust das Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, darstellen lässt, dessen Hydrochlorat ein nicht irritirendes Emeticum ist. Auch aus Codeïn wird dasselbe nach folgender Gleichung erhalten:

$$C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = CH_3Cl + H_2O + C_{17}H_{17}NO_2,$$

ferner nach E. L. Mayer [6]) aus Morphin durch Einwirkung von Chlorzink.

Das Apomorphin bildet eine amorphe, schneeweisse, an der Luft bald grün werdende Masse, während dessen Hydrochlorat ziemlich beständig ist und in hübschen Krystallen anschiesst.

Nach den neuesten Untersuchungen, welche Wright und Mayer [7]) über Morphin und dessen Derivate ausgeführt haben, müsste die vor-

[1]) Neues Jahrb. f. Pharm. XXXIV, 152. [2]) Gobley, Zeitschr. f. Chem. 1865, 704. [3]) Maisch, Pharm. Centralanzeiger 1873. [4]) Schachtrupp, Archiv Pharm. [2] CXXXII, 1. [5]) Matthiessen und Wright, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 170. [6]) Mayer, Ber. chem. Ges. IV, 121. [7]) Wright und Mayer, Ber. chem. Ges. V, 1109.

bezeichnete Formel des Apomorphins vervierfacht, die des Morphins verdoppelt werden. Bei dem Erhitzen von salzsaurem Morphin mit Chlorzink resp. mit concentrirter Salzsäure soll das Alkaloid polymerisirt werden, wobei eine Reihe durchgehends amorpher, leicht veränderlicher Basen entsteht, worunter auch das Apomorphin. Ingleichen erzeuge Schwefelsäure mit Morphin nacheinander Trimorphin, $C_{102}H_{114}N_6O_{18}$, und Tetramorphin, $C_{136}H_{152}N_8O_{24}$.

In ähnlicher Weise wirke auch Phosphorsäure, während andererseits bei Einwirkung von Gemischen, z. B. von Phosphor und Jodwasserstoffsäure, noch complicirtere Reactionen eintreten.

Pseudomorphin, $C_{17}H_{19}NO_4$, vom Verfasser[1]) wieder im Opium aufgefunden, nachdem die Existenz dieses Alkaloides von mehreren Seiten bezweifelt wurde, bildet aus Alkohol krystallisirt ein mikrokrystallinisches Pulver, aus seinen wässerigen Salzlösungen aber gefällt einen weissen, amorphen, dem Thonerdehydrat ähnelnden Niederschlag, der auf Glasplatten ausgestrichen spröde weisse Platten giebt, wie sie Jobst ausstellte. Das Pseudomorphin bildet im Gegensatz zu dem Morphin mit Säuren fast durchgehends schwerlösliche Salze, z. B. das Chlorhydrat, $C_{17}H_{19}NO_4, HCl + H_2O$, das sich in 70 Theilen kalten Wassers löst, das Sulfat, $2\,C_{17}H_{19}NO_4, H_2SO_4 + 6\,H_2O$, welches sich in 422 Theilen kaltem Wasser auflöst und dessen Krystalle denen des Gypses sehr ähnlich sind, das Oxalat, $2\,C_{17}H_{19}NO_4, C_2H_2O_4 + 6\,H_2O$, welches zu seiner Lösung das 1940fache kalten Wassers braucht. Verfasser glaubt, dass das von Schützenberger[2]) durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Morphinchlorhydrat erhaltene Oxymorphin mit dem Pseudomorphin identisch ist. Auch das vor Kurzem von G. Nadler[3]) aus dem Morphin mittelst Kupferoxydammoniak erhaltene neue Alkaloid hat grosse Aehnlichkeit mit dem Pseudomorphin und ist vielleicht mit ihm identisch, während die Substanzen, welche E. L. Mayer[4]) mittelst salpetriger Säure und aus diesen durch Kochen mit Wasser oder Alkohol erhielt, hiervon bestimmt verschieden sind.

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$, fand Jul. Jobst[5]) im türkischen Opium zu 0·2 bis 0·3 p. C., im württembergischen Opium zu etwa 0·1 p. C.

Es ist nach den Versuchen von Matthiessen, Burnside und Wright[6]) als ein methylirtes Morphin, $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$, zu betrachten, welches durch Einwirkung von Salzsäure zunächst in Apocodeïn (Me-

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXLI, 87 und Supplementb. VIII, 267. [2]) Schützenberger, Chem. Centralbl. 1865, 1088. [3]) Nadler, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. XI, 12. [4]) Mayer, Ber. chem. Ges. IV, 122. [5]) Jobst, N. Repert. f. Pharm. XXI, 4. [6]) Matthiessen, Burnside und Wright, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 177, 364 u. CLVIII, 131.

thylapomorphin) übergeht, bei weiterer Behandlung mit Salzsäure aber die Methylgruppe verliert und Apomorphin giebt. Zufolge Legg's Versuche ist das Apocodeïn ein mildes Emeticum.

Uebrigens bildet sich nach Matthiessen und Wright beim Erhitzen von salzsaurem Codeïn mit concentrirter Salzsäure im Paraffinbade als Zwischenproduct das Chlorocodid, $C_{18}H_{20}ClNO_2$, das aus seiner Salzlösung durch Natriumbicarbonat gefällt ein weisses amorphes Pulver bildet. Diese Substanz zerfällt nun bei längerer Behandlung mit Salzsäure in Chlormethyl und Apomorphin:

$$C_{18}H_{20}ClNO_2 = CH_3Cl + C_{17}H_{17}NO_2.$$

Umgekehrt wird aus dem salzsauren Chlorocodid das Codeïn wieder regenerirt, wenn es mit dem 12- bis 15fachen Gewicht Wasser auf 130 bis 140^0 erhitzt wird:

$$C_{18}H_{20}ClNO_2, HCl + H_2O = HCl + C_{18}H_{21}NO_3, HCl.$$

Wright [1]) führt neuerdings an, dass die übliche Formel des Codeïns zu verdoppeln sei. Wenn Codeïn mit Jodmethyl in Verbindung tritt, so nimmt seine physiologische Wirkung ab, so zwar, dass A. Crum Brown und Th. R. Fraser [2]) bei Anwendung von Jodmethylcodeïn in Dosen bis zu 15 Grains an Kaninchen, denen diese Substanz in wässeriger Lösung injicirt wurde, keine tödtliche Wirkung bemerken konnten.

Narcotin. Die Vermuthung Wertheim's, es möchte das Narcotin ein Gemisch homologer Basen sein, hat ihre Bestätigung nicht gefunden, indem einerseits von Matthiessen und Foster [3]), andererseits vom Verfasser [4]) nachgewiesen wurde, dass das Narcotin, wenn es gereinigt sei, nach der Formel $C_{22}H_{23}NO_7$ zusammengesetzt ist.

Namentlich häufig kommt das Narcotin mit Papaverin gemischt vor, von welchem es Verf. mittelst der Oxalate trennt, wobei das Papaverinsalz auskrystallisirt, das Narcotin aber in der Mutterlauge bleibt und nach dem Ausfällen mit Ammoniak durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol rein erhalten wird.

Matthiessen und Wright zeigten, dass das Narcotin 3 Methylgruppen in seinem Molecul enthält, welche durch successive Behandlung mit Salzsäure resp. Jodwasserstoffsäure weggenommen werden können, wodurch ein Rest erhalten wird, welcher die Bezeichnung Nornarcotin (abgekürzt aus Normalnarcotin) erhalten hat. Hiernach ist das Narcotin: Trimethylnornarcotin. Das Nornarcotin ist amorph, geschmacklos, vielleicht aber physiologisch wirksamer als das krystallisirbare Narcotin, vorausgesetzt, dass auch hier die Regel gilt, dass der Eintritt der Methylgruppe in den Atomcomplex eines Alkaloides dessen physiologischen Effect

1) Wright, Ber. chem. Ges. VI, 268. 2) Brown und Fraser, Chem. News XVIII, 232. 3) Matthiessen und Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 330; II, 377. 4) Hesse, ibid. Suppl. VIII, 284.

herabdrückt. Matthiessen und Wright haben ferner gezeigt, dass das Narcotin beim Erhitzen mit Wasser auf 200⁰ nach der folgenden Gleichung in Cotarnin und Mekonin zerfällt:

$$C_{22}H_{23}NO_7 = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_4.$$

Hieraus erklären diese Chemiker das Vorkommen des Mekonins im Opium, nur wäre dann auch anzunehmen, dass im Opium Cotarnin enthalten sein müsste, das bis jetzt darin vergeblich aufgesucht worden ist.

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, hat Verf. mittelst Weinsäure von anderen dasselbe begleitenden Opiumbasen geschieden und gezeigt, dass es sehr gut krystallisirende Salze bildet, sowie dass es mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bis zum beginnenden Kochen der Lösung erhitzt sich sehr leicht in zwei isomere Basen, Thebenin und Thebaïcin, umsetzt, so zwar, dass es erst das Thebenin und dann das Thebaïcin bildet. Beide Basen sind amorph und verändern sich sehr leicht an der Luft, allein in Verbindung mit Säuren sind sie beständiger. Von den letzteren Verbindungen lassen sich die Thebeninsalze sehr leicht krystallisirt erhalten, von denen sich besonders das Sulfat durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Cryptopin, von T. und H. Smith[1]) entdeckt, jedoch noch nicht rein erhalten, hat Verfasser von dem dasselbe begleitenden Protopin, $C_{20}H_{19}NO_5$, getrennt und nach der Formel $C_{21}H_{23}NO_5$ zusammengesetzt gefunden. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, Aether, Benzin, am besten noch in Chloroform und färbt eisenoxydhaltige Schwefelsäure sogleich schön dunkelviolett, während diese Färbung nicht sogleich eintritt, wenn die Säure ganz rein ist. Es bildet mit den verdünnten Säuren Salze, die sich durchgehends gallertartig abscheiden und nicht selten diese Form beibehalten. Von diesen Salzen ist besonders zu erwähnen: das Chlorhydrat, welches meist nach der Formel $C_{21}H_{23}NO_5, HCl + 6H_2O$, zusammengesetzt ist, das saure Oxalat, $C_{21}H_{23}NO_5, C_2H_2O_4$, und saure Tartrat, $C_{21}H_{23}NO_5, C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Letzteres Salz löst sich sehr schwer in kaltem Wasser und ist nahezu unlöslich in concentrirter Salzsäure (worin sich das in Wasser ebenfalls schwer lösliche saure Thebaïntartrat sehr leicht löst).

Da das Cryptopin (von Smith) nach Harley[2]) wie ein Hypnoticum und Excitans wirkt, auch Erweiterung der Pupille verursacht, so wird vielleicht die Anwendung dieses Alkaloids in der Medicin nicht ausbleiben.

[1]) Smith, Pharm. Journ. Trans. [2] VIII, 595 u. 716. [2]) Harley, The Old Vegetable Neurotics. London 1869.

Papaverin, $C_{21}H_{21}NO_4$, ist nach dem Verfasser nach der angeführten Formel zusammengesetzt. Zur Darstellung dieses Alkaloids wurde dessen Eigenschaft benutzt, dass es Essigsäure nicht neutralisirt; man erhält so ein Gemisch von Narcotin und Papaverin, aus welchem letzteres mittelst Oxalsäure abgeschieden wird. Das durch Umkrystallisiren des Oxalates aus kochendem Wasser und schliesslich der freien Base aus kochendem Weingeist gereinigte Papaverin zeigt nur schwierig die blaue Färbung mit Schwefelsäure, welche der Entdecker dieser Base, G. Merck, so leicht bei dem Alkaloid eintreten sah. Es löst sich sogar farblos in concentrirter Schwefelsäure, wenn man vorsichtig damit operirt. Das Papaverin geht bei seiner Behandlung mit verdünnter Salpetersäure sehr leicht in Nitropapaverin über, das im freien Zustande dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das Nitrocryptopin, jedoch 1 Molecul Krystallwasser enthält, das es bei seiner Verbindung mit Säuren meist abgiebt. Es ist daher:

Nitrocryptopin $= C_{21}H_{22}(NO_2)NO_5$.

Nitropapaverin $= C_{21}H_{22}(NO_2)NO_5 = C_{21}H_{20}(NO_2)NO_4 + H_2O$.

Das Papaverin glaubte Leidesdorf[1]) als ein vorzügliches Mittel gegen Schlaflosigkeit, namentlich bei Geisteskranken, ansprechen zu müssen. Es kam daher für einige Zeit in Aufnahme, ist aber gegenwärtig fast ganz ausser Gebrauch, weil, wie sich später herausgestellt hat, es nahezu ohne jede Wirkung ist.

Dasselbe gilt auch von dem Narceïn, von welchem früher Cl. Bernard nur Rühmliches berichten konnte.

Ausser diesen Basen sind vom Verfasser[2]) noch die folgenden aus dem Opium dargestellt worden:

Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$, 1870 aufgefunden, krystallisirt in farblosen körnigen Krystallen, welche sich leicht in siedendem, schwer in kaltem Alkohol lösen. Es bildet mit Säuren meist gut krystallisirende Salze, löst sich auch in Aetzlaugen, woraus es jedoch durch weiteren Zusatz von Kali- oder Natronlauge wieder gefällt wird. Das Laudanin ist in bedeutender Menge in dem Opium enthalten, scheint sich jedoch nicht an dessen Wirkungsweise zu betheiligen, da nach Versuchen, welche Fronmüller an mehreren Personen anstellte und wobei die Dosis bis zu 1·5 g gesteigert wurde, irgend welche Wirkung nicht zu bemerken war.

Codamin, isomer mit Laudanin, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt in grossen farblosen Prismen. Es zeichnet sich vor allen

[1]) Leidesdorf, Allg. Wiener Med. Ztg. 1869, Nr. 1. [2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CLIII, 47 und Suppl. VIII, 261.

anderen Opiumbasen dadurch aus, dass es sich, mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet, stahlgrün färbt. Mit Eisenchlorid aber färbt es sich, wie das vorige, dunkelgrün. Mit Ausnahme des Jodhydrats konnten keine krystallisirbaren Salze des Codamins erhalten werden.

Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$, 1871 entdeckt, löst sich leicht in Aether und Alkohol und krystallisirt aus kochendem Benzin in blendend weissen kleinen Prismen, welche sich, wie an einer von Jobst ausgestellten Probe zu sehen war, am Lichte allmälig gelb färben.

Es scheint sich zum Laudanin zu verhalten wie das Codeïn zum Morphin und wäre deshalb vielleicht als Methyllaudanin zu betrachten.

Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3 + {}^1/_2 H_2O$, ebenfalls 1871 entdeckt, löst sich leicht in Aether, schmilzt bei 50^0 und zersetzt sich bei 100^0, dabei weisse, nach Carbolsäure riechende Dämpfe entwickelnd. Es bildet mit Säuren zum Theil gut krystallisirende Salze, wovon das Chlorhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3 + 1^1/_2 H_2O$, in langen dünnen Nadeln, das Jodhydrat, $C_{12}H_{15}NO_3, HJ$, in kürzeren glänzenden Prismen krystallisirt.

Es bewirkt Tetanus und gehört, wie F. A. Falck[1]) gefunden hat, zu den stärker wirkenden Giften, steht jedoch darin dem Thebaïn nach.

Lanthopin, 1870 aufgefunden, hat die Formel $C_{23}H_{25}NO_5$ und liefert mit Säuren Verbindungen, welche sich aus ihren Lösungen meist gallertartig abscheiden. Das Chlorhydrat krystallisirt in weissen, dem Narceïn ähnlichen zarten Nadeln von der Zusammensetzung $C_{23}H_{25}NO_5, HCl + 6 H_2O$. Das Lanthopin löst sich leicht in Kalilauge und wird hieraus nach Art des Morphins durch Salmiak gefällt.

Mekonidin, $C_{21}H_{23}NO_4$, von Merck schon früher an seiner Farbenreaction bemerkt, jedoch 1870 vom Verfasser in Substanz und rein dargestellt, ist weiss amorph, färbt sich aber am Lichte sehr bald gelb. Mit Essigsäure giebt es farblose Lösungen, desgleichen auch in der Kälte mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, doch färben sich die letzteren Lösungen sehr bald purpurroth, namentlich beim Kochen, wobei die Base in eine andere leicht veränderliche Substanz übergeht.

Verwandt mit Mekonidin ist das Rhöadin[2]), welches sich in allen Theilen von *Papaver Rhöas* vorfindet und das nach der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ zusammengesetzt ist. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in kleinen weissen Nadeln, welche sich sehr schwer in Alkohol und in Aether lösen. Zu verdünnter Schwefelsäure verhält sich das Rhöadin

1) Falck, Toxicologische Studien über das Hydrocotarnin. Inaugural-Dissert. Marburg 1872. 2) Hesse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. IV, 50, CXL, 145 und CXLIX, 35.

bezüglich der Farbenreaction zwar gleich wie das Mekonidin, allein es wird hierbei der Hauptsache nach (bis 99 p. C.) in das isomere Rhöagenin verwandelt. Letzteres Alkaloid bildet mit Säuren meist hübsch krystallisirende Salze. Das Rhöadin zeigte sich völlig unwirksam auf den Thierkörper. Diese Thatsache scheint beachtenswerth zu sein, indem sich bekanntlich der Papav. Rhöas sehr häufig unter Getreide vorfindet, namentlich aber unter Klee und anderen Futtergewächsen.

Chinaalkaloide. Es wurde mehrfach behauptet, dass die Chinaalkaloide bezüglich ihres Vorkommens auf die echten Chinarinden beschränkt seien, doch hat Verfasser [1]) gezeigt, dass die von Jobst ausgestellte China cuprea, obgleich zu den falschen Chinarinden gehörend, doch Chinin und andere Chinaalkaloide enthalte und zwar von dem ersteren Alkaloid solche Mengen, dass sich diese Rinde sogar vortheilhaft zur Chininfabrikation eignet. Wie an einem anderen Orte (s. d. Ber. II, 491) gezeigt wurde, so hat im Allgemeinen der Chiningehalt der Chinarinden abgenommen, während andere weniger werthvolle Chinabasen relativ an Quantität zugenommen haben. Dieses Missverhältniss hat gleichwohl die übliche Darstellungsart dieser Basen nicht merklich alterirt, es gab sich aber im Preise des Chinins kund, der in Folge dieses geringeren Chiningehalts im Rohmaterial beträchtlich gestiegen ist.

Die Chininfabrikation wurde vor wenigen Jahren vorzugsweise in Frankreich, England und namentlich in Deutschland betrieben. Inzwischen wurde auf einem englischen Meeting gerühmt, dass in Nordamerika die Chininfabrikation so weit gekräftigt sei, um den eigenen Bedarf zu decken. Dieser Fortschritt darf jedoch nicht überraschen, wenn man berücksichtigen will, dass jene Staaten nach einem furchtbaren Bürgerkriege von einer Schutzzollmauer umgeben wurden, wodurch jede solide Concurrenz des Auslandes wenigstens auf diesem Gebiete der Industrie ausgeschlossen ist. Dafür erfreut sich aber dort der Patient nicht selten um verhältnissmässig mehr Geld der Wirkung eines weniger reinen Products, z. B. eines Chinins, das Salicin enthält, anderes, das wieder mit Jodkalium krystallinische Salze giebt und daher Conchinin oder vielleicht Cinchonin enthalten mag.

Chinin und Salze desselben waren von mehreren Seiten ausgestellt; neu war das Chinin eugenic., $C_{20}H_{24}NO_2$, $C_{10}H_{12}O_2$, das Chinin sulfur. biacid., $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $2\,H_2SO_4 + 7\,H_2O$, und namentlich interessant das schön krystallisirte Chininhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O$, sämmtlich von Jobst ausgestellt und vom Verfasser [2]) untersucht.

C. Zimmer brachte das Dihydroxylchinin, $C_{20}H_{26}N_2O_4 + 4\,H_2O$, welches G. Kerner [3]) aus dem Chinin mittelst übermangansauren Ka-

[1]) Hesse, Ber. chem. Ges. IV, 818. [2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 329 und CLXVI, 219. [3]) Kerner, Ztschr. Chem. 1869, 593.

liums darstellte und als Bestandtheil des Harns nach grösserem Gebrauch von Chinin nachwies.

Von den Salzen des Chinins sind im Laufe der letzten Jahre das Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl + 2 H_2O$, und das sogenannte Bisulfuricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4 + 7 H_2O$, sehr beliebt geworden, das erstere, weil es viel leichter vertragen wird als das Chininsulfat, das letztere wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser und daher zu Injectionen sehr geeignet.

E. Willm und E. Caventou[1]) haben hervorgehoben, dass das käufliche Cinchonin kleine Mengen eines ihm ähnlichen Alkaloids (Hydrocinchonin) enthalte, welches der Einwirkung des übermangansauren Kaliums leichter widerstehe als das wirkliche Cinchonin und daher leicht von demselben getrennt werden könne. Verfasser[2]) wies aber nach, dass das Hydrocinchonin nicht in dem käuflichen Cinchonin enthalten ist, sondern sich erst bei der Zersetzung des Cinchonins mit Kaliumhypermanganat bildet. Anscheinend giebt es nur ein Cinchonin, nämlich das von Pelletier und Caventou 1820 entdeckte Alkaloid.

Maracaibo- und andere Chinarinden enthalten beträchtliche Mengen Cinchonin; es liessen sich, wenn es erfordert wird, grosse Massen von diesen Rinden auf den Markt bringen. Indess ist gegenwärtig der Verbrauch von Cinchonin gering, so zwar, dass derselbe von den Mengen von Cinchoninsalzen gedeckt werden kann, welche als Nebenproduct bei der Chininfabrikation erhalten werden. Uebrigens enthalten die zu letzterem Zwecke verwendeten Rinden meist nur geringe Mengen Cinchonin, so dass die Furcht unbegründet erscheint, einestheils dass sich dem Chininsulfat bei dessen Darstellung Cinchoninsalz beimischen möchte, andererseits aber, dass der Fabrikant, wie Hager[3]) behauptet, in die Lage versetzt werde, das Cinchonin, um es zu verwerthen, in Chinoïdin überführen zu müssen.

Mit Conchinin hat Verfasser[4]) das von Van Heijningen[5]) entdeckte, mit dem Chinin isomere und β-Chinin genannte Alkaloid bezeichnet, um die Collisionen zu vermeiden, die sich sowohl aus der Bezeichnung „β-Chinin", als auch aus der von Pasteur[6]) dafür gewählten Bezeichnung „Chinidin" ergeben haben. Diese Collision wurde dem sachkundigen Besucher der Wiener Ausstellung recht klar vor die Augen geführt.

Das Conchinin kommt im Handel selten vor, indem fast alles, was dafür gehalten und Chinidin genannt wird, Cinchonidin oder ein anderes

[1]) Caventou, Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 378. [2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 254. [3]) Hager, Commentar zur deutsch. Pharmakopöe 489. [4]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 357, und CLXVI, 232. [5]) Van Heijningen, ibid. LXXII, 302. [6]) Pasteur, Compt. rend. XXXVI, 26.

Chinaalkaloid, jedoch kein Conchinin ist. Man kann sich leicht über das Wesen des „Chinidins“ ein sicheres Urtheil verschaffen [1]), wenn man das fragliche Sulfat mit reinem Chloroform in dem Verhältnisse von 1 (Gramm) : 14 (Cubikcentim.) übergiesst. War reines Conchininsalz vorhanden, so wird eine klare Lösung erhalten, welche beim Verdampfen des Chloroforms eine amorphe, glasige Masse als Rückstand giebt. Da sich aber das Cinchoninsulfat ebenfalls leicht in Chloroform (doch schwieriger als das Conchininsulfat) löst und ebenfalls beim Verdampfen des Lösungsmittels als amorphe durchsichtige Masse zurückbleibt, so muss noch eine weitere Prüfung des Rückstandes vorgenommen werden. Diese Prüfung ist in der Weise auszuführen, dass man zunächst aus dem amorphen Rückstande mittelst Seignettesalz die geringen Mengen von Chinin und Cinchonidin, welche etwa vorhanden sind, niederschlägt, dann mit Jodkalium in dem Filtrat hiervon das Conchinin als Jodhydrat fällt und letzteres mit etwas kaltem Alkohol behandelt, um eventuell beigemischtes Cinchoninjodhydrat zu beseitigen. Eine annähernde Trennung der letzten beiden Basen lässt sich auch mit Aether erreichen, da sich in demselben Conchinin ziemlich leicht, das Cinchonin aber äusserst schwer löst.

In der Regel wird man bei dieser Chloroformprobe bemerken, dass sich nur Spuren von dem Sulfat lösen, welche beim Verdampfen des Chloroforms auch nicht amorph, sondern krystallinisch zurückbleiben. Dann hat man es vermuthlich mit Cinchonidinsulfat, eventuell mit Chininsulfat zu thun, indem sich diese Sulfate bei gewöhnlicher Temperatur erst in ungefähr dem 1000 fachen Gewichte Chloroform vollständig lösen.

Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O$, wird als Nebenproduct bei der Chininfabrikation gewonnen. Sein Sulfat enthält meist Chininsalz und giebt dann die grüne Färbung mit Chlor und Ammoniak. Diese Färbung sowohl als der Umstand, dass dieses Sulfat in seiner wässerigen Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure blau fluorescirt, ist wohl die Ursache, weshalb das unreine Cinchonidinsulfat oder Chinidinsulfat des Handels für das Sulfat des von Pasteur Chinidin genannten Alkaloids gehalten wird. Das Cinchonidinsulfat lässt sich leicht daran erkennen, dass es beim Uebergiessen mit reinem Chloroform gallertartig aufquillt und die Lösung dann hartnäckig zurückhält. Wenn man z. B. 1 g des Salzes mit 15 cbcm Chloroform schüttelt, so ist es unmöglich, aus der Masse 10 cbcm Flüssigkeit ohne mechanische Beihilfe abzufiltriren. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Cinchonidinsulfat sowohl von dem Chininsulfat, aus welchem unter diesen Verhältnissen leicht 10 cbcm Lösung gewonnen werden können, als auch namentlich von dem Conchinin- und Cinchoninsulfat, welche sich lösen würden.

[1]) Hesse, N. Jahrb. f. Pharm. XL, 131.

Das Chinoidin hat gegenwärtig in Folge der hohen Chininpreise mehr Beachtung gefunden als früher. Besonders ist das von J. Jobst[1]) nach einem besonderen Verfahren dargestellte Chinoidincitrat sehr in Aufnahme gekommen, was anscheinend darin seinen Grund haben mag, dass in dieser Form nur die in Aether leicht löslichen Bestandtheile des Chinoidins zur Anwendung gelangen.

Chinamin nennt Verfasser[2]) ein Alkaloid, welches sich vorzugsweise in der Rinde von Cinch. succirubra von Darjeeling und Rungbee[3]) vorfindet. Es ist nach der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$ zusammengesetzt, enthält also 2 At. H mehr als das Conchinin, giebt jedoch keine grüne Färbung mit Chlor und Ammoniak. Es krystallisirt aus Aether in langen wasserfreien Nadeln, welche sich schwer in verdünntem Alkohol lösen, reagirt stark basisch und giebt mit Säuren meist wohlcharakterisirte Salze. Hiervon löst sich das Platinsalz äusserst leicht in Wasser, so dass das Chinamin nur in concentrirter wässeriger Salzlösung mit Platinchlorid einen Niederschlag giebt. Goldchlorid wird zwar von dem Chinaminchlorhydrat gefällt, allein es erfolgt Reduction der Goldverbindung, während sich die Masse purpurroth färbt. In dem letzteren Verhalten gleicht es dem Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O$, das sich in der China alba von Payta (Peru) vorfindet[4]). Beide Alkaloide werden von Jodkalium gefällt und gleichen darin dem Conchinin.

Was den therapeutischen Werth der wichtigeren Chinaalkaloide, des Chinins, Cinchonidins, Cinchonins und Conchinins betrifft, so behauptet das Chinin unter diesen immer noch den ersten Platz. Der Umstand aber, dass das Conchinin mit Chinin isomer ist und die gleiche grüne Färbung mit Chlor und Ammoniak wie jenes giebt, scheint die Idee veranlasst zu haben, nach welcher das Conchinin ebenso wirksam sein möchte wie das Chinin. Aus dem gleichen Grunde müsste dem Chinicin und dem Chinoidin die gleiche Leistung zugesprochen werden wie dem Chinin.

Wiederholt ist vom Verfasser hervorgehoben worden, dass sich das Conchinin bezüglich der meisten chemischen und physikalischen Eigenschaften an das Cinchonin reiht. Es ist wahrscheinlich, dass der physiologische Effect und therapeutische Werth des Conchinins sich zu denen des Cinchonins verhalten, wie diejenigen des Chinins zu denen des Cinchonidins.

Allerdings berichtet die in Madras eingesetzte Commission, welche die verschiedenen wichtigeren Chinaalkaloide auf ihren therapeutischen

[1]) Jobst, Ueber das Wesen und die Anwendung des citronensauren Chinoidins. Stuttgart 1869. [2]) Hesse, Ber. chem. Ges. V, 265, u. Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 266. [3]) In der fraglichen Chinarinde von Rungbee wurde es unlängst von de Vrij aufgefunden (Hesse). [4]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CLIV, 287 u. CLXVI, 272.

Werth untersuchen sollte, unterm 15. Juni 1868, dass das „Chinidinsulfat“ die gleiche antifebrile Kraft geäussert habe wie das gewöhnliche Chininsulfat. Obgleich diese Commission versichert, dass sie diese Sulfate nur in reiner Form angewendet habe, so bleibt es gleichwohl noch fraglich, ob diese Angabe für das Conchininsulfat auch zutrifft, weil man damals keine sichere Prüfung dieses Salzes kannte und weil das anscheinend beste englische „Chinidinsulfat“, wie Verfasser zu untersuchen Gelegenheit hatte, keineswegs reines Conchininsulfat war. Deshalb erlauben uns wohl diese Versuche in Indien, soweit sie sich auf die physiologische Wirkung des Conchinins beziehen, noch kein sicheres Urtheil.

Nicht minder zweifelhaft scheinen dem Verfasser die Resultate zu sein, welche in Ostindien in den bezüglichen Versuchen mit Cinchonidin- und Cinchoninsulfat erhalten wurden. Denn wenn auch vom chemischen Standpunkte aus geschlossen werden muss, dass das Cinchonidin besser wirken wird, als das Cinchonin, so lassen doch die betreffenden Erfahrungen, welche man hier in Deutschland mit dem Cinchoninsulfat, überhaupt mit dem Cinchonin gemacht hat, keineswegs ein günstiges Urtheil über letzteres zu. Deshalb würde wohl auch der therapeutische Werth des absolut reinen Cinchonidins erheblich niedriger zu veranschlagen sein, als ihn verschiedene ärztliche Prüfungscommissionen in Ostindien glauben ermittelt zu haben.

Der Umstand, dass diese Commissionen den therapeutischen Werth der sonst für geringwerthig gehaltenen Chinaalkaloide ziemlich hoch gefunden haben wollen — giebt ja die obengenannte Commission an, dass während der Periode vom März 1867 bis April 1868 von 559 Fieberkranken, die sie mit Cinchoninsulfat behandelte, 546 geheilt wurden — und dass die in Ostindien producirten Chinarinden sich zur Darstellung eines reinen concurrenzfähigen Chininsulfalts meist nicht eignen, ist die Veranlassung gewesen, weshalb man dort, und neuerdings auch an anderen Orten, von der Trennung der einzelnen Alkaloide absieht und sich der Darstellung von Gemischen zuwendet, angeblich nur um die Kosten zu vermeiden, welche diese oft mühsame Trennung erheischt.

Natürlich variirt die Zusammensetzung dieser Gemische; sie hängt nicht allein von der Qualität der Rinden ab, sondern auch von dem dabei befolgten Verfahren der Darstellung und der technischen Fähigkeit derjenigen Personen, welche sich mit der Darstellung dieser Gemische befassen. Es kam deshalb auch der Fall vor, dass solche gemischten Alkaloide 10·5 p. C. metallischen Kupfers enthielten.

Wenn nun auch zugegeben werden mag, dass derartige Angriffe auf die Gesundheit und das Leben Anderer wie in dem eben bezeichneten Falle jetzt nicht mehr vorkommen, so kann doch nicht die Thatsache in Abrede gestellt werden, dass die gemischten Alkaloide (*mixed alcaloids*), mögen sie nun in freiem Zustande oder in Form von kry-

stallisirtem Sulfat dargestellt werden, von dem wichtigsten und werthvollsten Bestandtheile der Chinarinden, dem Chinin, gerade am wenigsten enthalten. —

Hinsichtlich der jährlichen Chininproduction liegen nur wenige Angaben vor; aus den zu solchem Zweck verwendeten Quantitäten von Chinarinden dürfte indessen geschlossen werden können, dass die Gesammtproduction von Chininsulfat aller Fabriken per 1872 gegen 70 000 Kg betrug. —

Schroff fand, dass Gaben von 0·05 bis 0·2 g von salpetersaurem Methylstrychnin bei Kaninchen und Hunden innerlich nicht giftig wirkten, subcutan aber Erscheinungen hervorriefen, welche an Vergiftung mit Curare erinnerten. Auch Jolyet und An. Cahours[1]) bemerkten, dass der Eintritt von Methyl oder Aethyl in das Strychnin dessen Wirkung wesentlich veränderten, indem diese neuen Basen eine mehr der des Curare ähnliche Wirkung verursachten, wobei jedoch Zuckungen eintraten. Letztere finden aber nach Crum Brown und Fraser[2]) bei absolut reinem Material nicht statt.

R. Messel[3]) liess auf Strychnin salzsaures Aethylenoxyd wirken und erhielt Strychninoxäthylchlorid, $C_{23}H_{27}N_2O_3Cl + H_2O$, aus welchem er mittelst Silberoxyd resp. durch Zersetzung des Sulfates mit Baryt das Strychninoxäthylhydrat darstellte. Diese einsäurige Base bildet weisse, zu kleinen Büscheln vereinte Krystalle. Bei Fröschen, denen die wässerige Lösung des Chlorids injicirt wurde, trat während längerer Zeit vollständige Lähmung der motorischen Nerven ein. Falls der Tod des Thieres nicht eintrat, so wurde häufig nach dessen Erwachen eine oft lange andauernde tetanische Steifheit bemerkt. Diese letztere Eigenschaft kann, wie Messel hervorhebt, nicht wohl dadurch veranlasst sein, dass dem Chlorid noch Spuren von Strychnin anhafteten, indem die wässerige Lösung des Strychnins, welche in 700 000 Theilen 1 Theil Alkaloid enthält, noch deutlich bitter schmeckt, während die stark verdünnte Lösung des angewandten Strychninoxäthylchlorids einen süssen Geschmack besitzt.

Wenn an das Strychnin die Glycolylgruppe angefügt wird, was nach P. Römer[4]) geschieht, wenn man 3 Thle. feingepulvertes Strychnin und 1 Thl. Monochloressigsäure in offenen Röhren 4 bis 5 Stunden lang auf 180° erhitzt, so wird eine Base erhalten, welche sich von dem Brucin durch einen Mindergehalt von 2 At. H unterscheidet, aber noch dieselbe Reaction mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt wie das Strychnin, auch subcutan Fröschen injicirt Tetanus verursacht.

Curarin, das von Roulin und Boussingault zuerst bemerkt wurde, stellte Preyer[5]) in reinem Zustande dar. Es krystallisirt in

[1]) Cahours, Compt. rend. LXVII, 904. [2]) Fraser, Compt. rend. LXVII, 1266. [3]) Messel, Ann. Chem. Pharm. CLVII, 7. [4]) Römer, Ber. chem. Ges. IV, 821. [5]) Preyer, Ztschr. Chem. VIII, 381.

vierseitigen Prismen, welche sich in allen Verhältnissen in Wasser und in Weingeist lösen, dagegen nur schwierig von Amylalkohol und Chloroform und gar nicht von wasserfreiem Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpentinöl aufgenommen werden. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es schön blau, durch concentrirte Salpetersäure purpurroth gefärbt. Seine procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10} H_{15} N$.

Zu therapeutischen Zwecken eignet sich am besten das Sulfat, das sich weniger leicht zersetzt als die anderen von Preyer untersuchten Salze.

Akazgin, das Alkaloid des Akazga oder Boundu, welches die Eingeborenen auf der westafrikanischen Küste zu Gottesurtheilen verwenden, wirkt nach Fraser[1]), der es entdeckte, genau wie Strychnin. Fraser stellte das Alkaloid des Boundu nach der bekannten Methode von Stas dar, wobei er es als eine weisse amorphe Masse erhielt, deren alkoholische Lösung Krystalle ausschied.

Physostigmin ist der giftige Bestandtheil der Calabarbohnen genannt worden, welche von den Eingeborenen von Old-Calabar (Afrika) ebenfalls zu Gottesurtheilen verwendet werden. Dieses Alkaloid wurde 1864 von J. Jobst und dem Verfasser[2]) entdeckt und später von Letzterem[3]) genauer untersucht. Inzwischen befasste sich auch A. Vée[4]) mit der Darstellung dieses Alkaloids, versuchte diese Entdeckung in Abrede zu stellen, vermuthlich, um sie sich zuschreiben zu können, giebt an, es krystallisirt erhalten zu haben, und nennt es Eserin. Genau nach Vée's Vorschrift arbeitend, war es jedoch Verfasser nicht im Stande, das Alkaloid in Krystallen darzustellen. Es bildete vielmehr einen farblosen Firniss, der zu einer spröden Masse austrocknet, geschmacklos ist, stark alkalisch reagirt, sich etwas schwierig in Wasser löst, aber leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Seine Formel ist $C_{15} H_{21} N_3 O_2$.

Das Physostigmin findet hauptsächlich in der Augenheilkunde seine Anwendung. Da indess das unmittelbar aus den Calabarbohnen erhaltene Extract haltbarer ist als das reine Alkaloid, so wird meist das erstere angewendet und deshalb für therapeutische Zwecke in der Regel von der Darstellung des Alkaloids Abstand genommen.

Muscarin, welches 1869 von O. Schmiedeberg und R. Koppe[5]) aus dem Fliegenschwamm, *Agaricus muscarius* (L.), abgeschieden wurde, dessen giftiger Bestandtheil es ist, hat bezüglich seiner toxischen Wirkung einige Aehnlichkeit mit dem Physostigmin, ist jedoch chemisch davon bestimmt verschieden. Nach Schmiedeberg und Koppe stellt das

[1]) Fraser, Husemann, Pflanzenstoffe 418. [2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXXIX, 115. [3]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXLI, 82. [4]) Recherch. chim. et phys. sur la fève du Calabar par A. Vée. Paris 1865. [5]) Das Muscarin, das giftige Alkaloid des Fliegenschwammes etc., von O. Schmiedeberg und R. Koppe. Leipzig 1869.

Muscarin eine farblose, syrupartige, geruch- und geschmacklose, in Wasser und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss lösliche, in Aether unlösliche, in Chloroform schwer lösliche Masse dar. Es wird über Schwefelsäure getrocknet allmälig krystallinisch; an die feuchte Luft gebracht zerfliesst es aber in kurzer Zeit. Bei 80° bräunt es sich etwas, wird bei 100° fest, schmilzt alsdann beim stärkeren Erhitzen abermals unter Entwickelung eines narcotischen Geruchs. An der Luft zieht es Kohlensäure an, welche es selbst beim Kochen der Lösung nicht ganz wieder abgiebt. Das Muscarin ist eine starke Pflanzenbase; es reagirt alkalisch, fällt Kupfer- und Eisenoxyd aus dessen Sulfatlösungen und bildet mit Säuren meist zerfliessliche Salze, von denen das Sulfat beim längeren Verweilen im Exsiccator krystallisirt.

Wie das Physostigmin [1]), so wird auch das Muscarin [2]) als Gegenmittel bei Atropinvergiftung *et vice versa* empfohlen.

Atropin, von welchem gegenwärtig beträchtliche Mengen gebraucht werden, findet sich nach Jul. Lefort [3]) in allen Theilen des Tollkrautes (*Atropa Belladonna*) vor, jedoch in den Blättern zur Zeit des Blühens der Pflanze etwas reichlicher als später. Deshalb sind die Blätter zum Zweck der Atropingewinnung etwa immer zwischen der Blüthe und der Fructification zu sammeln. Cultivirte und wildwachsende Pflanzen geben zur nämlichen Zeit die gleiche Ausbeute an Atropin. Die Wurzeln weisen hierin einen äusserst schwankenden Gehalt auf. Im Allgemeinen geben junge Wurzeln mehr Atropin als 2 bis 3 Jahre alte. Nach Günther [4]) ist das Atropin aus den Wurzeln, Blättern und Früchten strahlig krystallinisch, dagegen aus den Stengeln der Belladonna, wie das Alkaloid aus Datura Strammonium, amorph.

In der Medicin wird heutigen Tags nur das krystallisirte Atropin, sowie dessen krystallisirtes Sulfat und Valerianat angewandt, während das amorphe Alkaloid, welches das Atropin in der Belladonna häufig begleitet und von Hübschmann Belladonnin genannt wurde, vorläufig zurückgestellt wird, obwohl es nach Chalybäus [5]) in ähnlicher Weise wirkt wie das Atropin.

Kraut [6]) und W. Lossen [7]) haben die Zersetzungen des Atropins studirt und gefunden, dass es beim Kochen mit Barythydrat oder mit Salzsäure sich leicht nach der Gleichung

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3$$

in Tropin, eine besondere Base, und Tropasäure spaltet. Letztere Säure giebt beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure

1) Chem. Centralbl. 1873, S. 655. 2) Ruckert, Beiträge zur Kenntniss des Muscarins. Inaugural-Dissert. Marburg 1871. 3) Lefort, Gaz. med. de. Paris XLVII, 433. 4) Günther, Pharm. Ztg. f. Russl. Febr. 1869. 5) Chalybäus, Gehe's Droguenbericht vom Monat April 1872, daraus im Archiv f. Pharm. (II.) CL, 268. 6) Kraut, Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 236. 7) Lossen, Ann. Chem. Pharm. CXXXI, 43; CXXXVIII, 230.

Benzoësäure, mit concentrirter Salzsäure aber Atropasäure, $C_9H_8O_2$, und die damit isomere Isatropasäure. Diese beiden Säuren haben die gleiche Formel wie die Zimmtsäure.

Cocaïn, das von Merck ausgestellt war, untersuchte ebenfalls Lossen[1]) und berichtigte die von Niemann dafür aufgestellte Formel zu $C_{17}H_{21}NO_4$. Es zersetzt sich beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Benzoësäure, Methylalkohol (resp. Chlormethyl) und das Alkaloid Ecgonin:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + C_7H_6O_2 + CH_4O.$$

Man wird sich noch lebhaft an die Erwartungen erinnern, die man seiner Zeit an die Entdeckung des Cocaïns, wie überhaupt an die Einfuhr von Coca knüpfte. Diese Erwartungen sind leider nicht in Erfüllung gegangen, wenngleich Schroff nachwies, dass das Cocaïn ein Narcoticum sei und als solches in kleinen Dosen die Functionen der Gehirnorgane momentan steigere; allein eine auf längere Zeit nachhaltige Wirkung konnte derselbe nicht beobachten.

Hyoscyamin hat V. Kletzinsky[2]) untersucht. Das unreine, im Wasser aufgenommene Alkaloid wurde mit einem Gemisch von 1 Thl. Thon, 1 Thl. Holzkohle und 2 Thln. Knochenkohle in dünnen Lagen eingetrocknet; sodann wurde die Base aus dem Gemenge mit Aether extrahirt und der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand nach dem Schmelzen aus Alkohol umkrystallisirt. Die Formel dieses hübsch krystallisirten Alkaloids findet Kletzinsky zu $C_{15}H_{17}NO$. Beim längeren Erhitzen des Hyoscyamins mit Natronlauge entweicht Ammoniak und bildet sich eine stickstofffreie Substanz, welche Kletzinsky für Santonin hält:

$$C_{15}H_{17}NO + 2H_2O = C_{15}H_{18}O_3 + H_3N.$$

Dieses Resultat hat leider bei der Untersuchung desselben Gegenstandes von H. Höhn und E. Reichardt[3]) seine Bestätigung nicht gefunden. Nach diesen Chemikern ist das Hyoscyamin krystallinisch, weich wie Wachs und bildet deutlich warzenförmige Krystallgruppen. Es schmilzt bei 90° und entwickelt bei höherer Temperatur einen eigenthümlichen narcotischen Geruch. Seine Formel ist $C_{15}H_{23}NO_3$, welche durch die Zersetzung, die das Alkaloid beim Erhitzen mit Barytwasser erleidet, eine besondere Stütze findet:

$$C_{15}H_{23}NO_3 = \underset{\text{Hyoscinsäure}}{C_9H_{10}O_3} + \underset{\text{Hyoscin}}{C_6H_{13}N}$$

Die Hyoscinsäure ist isomer mit Tropasäure; sie krystallisirt in zu Büscheln vereinigten stark glänzenden Nadeln, welche zwischen 104° und 105° schmelzen und sich in Alkohol und Aether lösen. In

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 351. [2]) Kletzinsky, Ztschr. f. Chem. 1866, 127. [3]) Reichardt, Ann. Chem. Pharm. CLVII, 98.

welcher Beziehung die Hyoscinsäure zu der von Kletzinsky beobachteten und für Santonin gehaltenen Substanz steht, haben diese Chemiker nicht ermittelt. Das andere Zersetzungsproduct, das Hyoscin, ist eine stark narcotisch riechende Flüssigkeit, welche über Schwefelsäure erstarrt, mit den Wasserdämpfen überdestillirt, stark alkalisch reagirt und mit Salzsäure ein gut krystallisirendes Salz bildet.

Diese Zersetzung des Alkaloids scheint bisweilen bei der Darstellung desselben stattgefunden zu haben. So giebt wenigstens H. Ludwig[1]) an, dass er aus 1 Kg Sem. Hyosc. 0·7 g eines schwach gelb gefärbten, stark nach Taback riechenden, unzersetzt flüchtigen Alkaloids erhalten habe, welches aus Benzol über Schwefelsäure in weissen Nadeln krystallisirte.

Nach G. Merck[2]) lässt sich aus dem amorphen Hyoscyamin ein flüchtiges Alkaloid dadurch abscheiden, dass man die Rohmasse im Wasserstoffstrome erhitzt, wobei als Destillat eine farblose Flüssigkeit erhalten wird. Dieses flüchtige Alkaloid löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser, theilweise in Benzol und Chloroform und färbt sich an der Luft rasch gelb und braun, wird dickflüssiger und verbreitet dabei einen unangenehmen Geruch.

Es reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säuren, damit Salze bildend, von denen G. Merck nur das Nitrat in hübschen Krystallen erhielt.

Von dem Coniin, $C_8H_{15}N$, war schon längst bekannt, dass es bei der Oxydation durch Salpetersäure, Kaliumbichromat und andere Substanzen immer Buttersäure bildet. H. Schiff[3]) hat deshalb die Sache von anderer Seite zu erfassen gesucht, indem er zunächst Dibutyraldin, $C_8H_{17}NO = 2\,C_4H_8O + NH_3 - H_2O$, darstellte, das mit Wertheim's Conydrin isomer ist, dieses Aldin an Platinchlorid band und das Platinsalz auf 140 bis 150^0 erhitzte, wobei die Base $C_8H_{15}N$ abdestillirte. Diese Substanz gab in ihren physiologischen Wirkungen keine Verschiedenheit von dem natürlichen Alkaloid zu erkennen. Später fand aber Schiff[4]), dass das synthetisch erhaltene Product keineswegs mit dem natürlichen Coniin identisch, sondern damit nur isomer sei; ersteres ist nämlich optisch inactiv, während das natürliche Coniin die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkt. Ferner ist in dem natürlichen Coniin noch ein Atom Wasserstoff durch Alkoholradicale vertretbar, was bei der künstlich dargestellten Base nicht der Fall ist.

Wenngleich dieser interessante Versuch zur Darstellung eines energisch wirkenden natürlichen Alkaloids noch nicht letzteres selbst ergeben hat, so führte er doch zu einer Substanz, welche wenigstens

[1]) Ludwig, Jahresberichte f. Chem. etc. 1866, S. 477. [2]) Merck, N. Jahrb. f. Pharm. XXXVIII, 203. [3]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. CLVII, 352. [4]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 94.

dieselben Wirkungen veranlasst wie das von der Natur erzeugte Alkaloid.

Boldin nennen Bourgoin und Verne[1]) das Alkaloid, welches sie in den Blättern von *Boldoa fragans*, einer Monimiacee, auffanden, die in Chili gegen Leberkrankheiten bei Menschen sowohl wie bei Schafen Verwendung finden. Es ist, nach der Methode von Stas dargestellt, farblos, amorph, löst sich leicht in Aether, Chloroform und Weingeist und färbt sich mit Schwefelsäure und mit Salpetersäure roth.

Rigaud und Leconte hatten dieses Alkaloid ausgestellt, das aber noch nicht ganz rein zu sein schien. Ob es der wirksame Bestandtheil der Boldo genannten Blätter ist oder ob diese Heilkraft dem ätherischen Oele zukommt, von welchem das Boldo beträchtliche Mengen zu enthalten scheint, das wurde bis jetzt noch nicht ermittelt.

Aconitin wurde von Duquesnel[2]) krystallisirt erhalten, indem er zur Darstellung dieses Alkaloids ausgesuchte gepulverte Aconitwurzel (von *Aconitum Napellus*) mit starkem Alkohol unter Zusatz von 1 p.C. Weinsäure auszog, den Alkohol bei 60^0 beseitigte, den Rückstand in Wasser aufnahm, die klare, von fetten nnd harzigen Theilen befreite Lösung mit Natriumbicarbonat im Ueberschuss versetzte und mit Aether extrahirte. Aus letzterer Lösung krystallisirt das Aconitin nach Zusatz von Petroläther in rhombischen oder durch Abstumpfung der spitzen Winkel sechsseitigen Blättchen. Es löst sich in Säuren leicht auf, damit meist krystallisirende Salze bildend. Alkalien fällen es aus den wässerigen Lösungen der letzteren weiss, amorph, pulverig und leicht. Alkohol, Aether, Benzol und namentlich Chloroform lösen es leicht, nicht dagegen Petroläther. Die kleinste Menge Alkaloid oder eines seiner Salze veranlasst, auf die Zunge gebracht, ein sehr charakteristisches Gefühl von Jucken und Prickeln. Nach Gréhant und Duquesnel[3]) ist das krystallisirte Aconitin äusserst giftig, indem es, auf die peripherischen Endungen der Nerven einwirkend, die motorische Fähigkeit der letzteren vernichtet.

Nicht mit dem Aconitin ist das Pseudaconitin oder Nepalin zu verwechseln, welches in den Knollen des im Himalaya und in Nepal einheimischen *Aconitum ferox* enthalten ist. Diese Knollen werden unter dem Namen Bikh oder Ativisha nach England gebracht, wo sie zur Darstellung von Aconitin Verwendung finden. Doch darf nicht unerwähnt bleiben, dass in England zur Darstellung des Aconitins auch die Knollen von *Ac. Napellus* angewandt werden und daher die Bezeichnung „englisches Aconitin“ keineswegs bedingt, dass es das anders wirkende Pseudaconitin sei.

1) Bourgoin und Verne, N. Jahrb. f. Pharm. XXXIX, 27. 2) Duquesnel, Ann. Chem. Pharm. CLX, 341. 3) Duquesnel, Ann. Chem. Pharm. CLX, 344.

Das Pseudaconitin wird in den Bikhknollen nach Groves[1]) von einem amorphen Alkaloid begleitet, welches Groves anfänglich für Aconitin hielt und welches leicht von dem anderen Alkaloid mittelst Aether getrennt werden kann, weil es sich darin sehr leicht löst. Nach Hübschmann löst sich das Pseudaconitin erst in 100 Thln. siedenden Aethers und 230 Thln. Chloroform. Diese Lösungen hinterlassen das Alkaloid beim Verdampfen in Krystallen. Von Wasser bedarf es bei 100° nur 20 Thle. zur Lösung und ist daher weit leichter löslich darin als das Aconitin.

Verschieden von Aconitin und Pseudaconitin ist das Atisin, welches Broughton in *Acon. heterophyllum* auffand.

Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2$, war in grossen Mengen und in verschiedenen Stadien seiner Reinheit ausgestellt. Namentlich wetteiferten hierin die Firmen Witte (Rostock), Tromsdorff (Erfurt) und T. und H. Smith (Edinburg).

A. Strecker[2]) hatte gezeigt, dass das Caffeïn durch Einwirkung von Barythydrat hauptsächlich in Caffeïdin und Kohlensäure zerlegt werde:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2.$$

Ausserdem bildeten sich noch in geringen Mengen Methylamin, Ammoniak und einige andere nicht näher untersuchte Substanzen, unter welchen letzteren O. Schultzen[3]) einen krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $C_3H_7NO_3$ entdeckte, der, wie später Rosengarten uud Strecker[4]) zeigten, Sarkosin ist.

Ferner hat A. Strecker das Caffeïn künstlich aus dem Theobromin gewonnen, indem er Theobrominsilber mit Jodmethyl auf 100° erhitzte, wobei Jodsilber abgeschieden und andererseits Methyltheobromin oder Caffeïn gebildet wurde.

Das Caffeïn findet zum Theil als solches, zum Theil als sogenanntes Citrat Verwendung. Letzteres ist nichts weiter als das aus Citronensäurelösung krystallisirte Alkaloid.

An diese Alkaloide reihen sich noch einige Substanzen an, welche entweder als Zersetzungsproducte gewisser stickstoffhaltiger Substanzen des Thierkörpers schon längst bekannt sind oder wenigstens zu denselben in naher Beziehung stehen. Von diesen Substanzen hat das Betaïn dadurch ein erhöhtes Interesse gewonnen, als es in naher Beziehung zu dem Zuckergehalt der Rüben zu stehen scheint.

Das Betaïn wurde 1866 von C. Scheibler[5]) entdeckt. Zur Darstellung dieses Pflanzenstoffes wurde wie früher von Husemann und

[1]) Groves, Pharmaceutisches Journ. and Transact. No. v. 1870, S. 434. [2]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 360. [3]) Schultzen, Ztschr. f. Chem. 1867, 614. [4]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. CLVII, 1. [5]) Scheibler, Ztschr. f. Chem. 1866, 278 und Ber. chem. Ges. III, 155.

Marmé zu ähnlichem Zwecke (bei Lycin [1]) phosphorwolframsaures Natron angewandt, der erhaltene Niederschlag mit Kalk zersetzt und dem Unlöslichen die basische Substanz mit Weingeist entzogen, welcher sie bei seinem Verdunsten in hübschen Krystallen zurückliess.

Das Betaïn reagirt basisch, ist nach der Formel $C_5H_{11}NO_2$ zusammengesetzt und identisch mit Oxyneurin. Es bildet sich daher auch bei der Behandlung von Monochloressigsäure mit Trimethylamin.

Nach Scheibler lieferten die Zuckerrüben vom Jahre 1869 während der ersten Stadien ihrer Entwickelung mehr Betaïn als solche, welche reif waren. Es hat daher den Anschein, dass das Betaïn bei zunehmender Reife der Rüben weiter zersetzt werde, etwa in Trimethylamin und Oxalsäure, welche Stoffe vielleicht in die Blätter übergeführt werden, die bekanntlich sehr reich an Oxalsäure sind und auch Trimethylamin enthalten.

(Hinsichtlich der für Alkoloide ertheilten Auszeichnungen vergl. die für pharmacentische Präparate gegebenen.)

[1]) Lycin wurde inzwischen von A. Husemann als identisch mit Betaïn erkannt.

Die Cultur der Chinarinden.

Von **Julius Jobst.**

Fabrikbesitzer in Stuttgart.

Die ostindischen Chinarinden der Wiener Weltausstellung erregen mit Recht das höchste Interesse, da sie ein unentbehrliches Heilmittel, um dessen künftige Beschaffung man in den letzten Jahrzehnten häufig besorgt sein musste, der leidenden Menschheit für alle Folge verbürgen, dann aber bekundet die endlich gelungene Verpflanzung der Rinden selbst von ihrer Heimath in Südamerika nach Ostindien einen schönen Sieg menschlichen Unternehmungsgeistes und menschlicher Ausdauer über alle entgegenstehenden Schwierigkeiten.

Um in gedrängten Worten mit der Geschichte der Chinarinden zu beginnen, so war es im Jahre 1638, dass die Gräfin von Chinchon, Gemahlin des spanischen Vicekönigs zu Lima, welche an einem heftigen Fieber darniederlag, durch den Genuss einer Rinde geheilt wurde, welche ihr der spanische Corregidor von Loxa, Don Juan Lopez de Canizares, übersandte, nachdem er einige Jahre vorher in eigener Krankheit deren gute Wirkung erprobt hatte.

Dank dieser Kur hat Linné später der Familie der Chinapflanzen den Namen der Cinchonen gegeben.

Die Kenntniss der Rinde selbst kam nach solch günstigem Resultate bald in das Mutterland, von da nach Rom und an den Hof Ludwigs XIV., doch vergingen noch viele Jahre heftigster Controverse, bis etwa zu Anfang des achtzehnten Jahrhunderts die Chinarinde in allgemeinen Gebrauch überging; ihre Hauptrolle begann aber erst nachdem Pelletier und Caventou im Jahre 1820 den wirksamsten Bestandtheil derselben, das Chinin, entdeckt hatten.

Die Chinapflanzen, deren erste Beschreibung wir der französischen Expedition unter La Condamine im Jahre 1740 verdanken, kommen von 19^0 südlicher bis 20^0 nördlicher Breite vor, sie wachsen längs der Gebirgskette der Cordilleras de los Andes in einer kühlen und gleichmässigen Temperatur, an den Abhängen der Berge sowohl als in den Hochthälern zwischen 2500 bis 9000 Fuss über dem Meere.

Die hauptsächlichsten Arten sind:

Cinchona Calisaya, welche die gelbe Königschina,
„ *condaminea*, welche die Loxarinde,
„ *lancifolia*, welche die Carthagenarinde,
„ *nitida*,
„ *micrantha*, } welche die Huanoccorinde,
„ *peruviana*,
„ *pitayensis*, welche die Pitayorinde, endlich
„ *succirubra*, welche die sogenannte rothe Chinarinde

liefern.

Der enorme Verbrauch von Chinarinden, namentlich nachdem die bald nach Entdeckung des Chinins errichteten Chininfabriken progressiv grössere Quantitäten von Rohstoff verschlangen, das räuberische Gewinnungssystem in Südamerika, welches besonders nach Fehlschlagen des auf Schonung der Chinapflanzen berechneten bolivianischen Monopols hervortrat, dazu die öfteren politischen Wirren in jenen Ländern liessen mit der Zeit ein gänzliches Aussterben dieser unersetzlichen Medicinalpflanze befürchten — berechnete doch schon Humboldt den Ausfall auf 25 000 Chinabäume im Jahre — und legten bald den Gedanken einer Verpflanzung derselben in passende Lagen anderer Länder nahe. Namentlich hatten seit 1829 verschiedene niederländische Forscher ihrer Regierung die Lösung der Chinafrage ans Herz gelegt; aber erst nachdem 1850 die Franzosen in Algier einen missglückten Versuch gemacht hatten, wurde Hasskarl nach Südamerika entsendet, um von da Pflanzen und Samen nach Java überzuführen. So entstanden 1854 die Cultivationen auf Java, welche indessen jahrelange Kinderkrankheiten und unsägliche Schwierigkeiten zu überwinden hatten, bis sie auf dem Standpunkt, den ihre Ausstellung in Wien kennzeichnete, angelangt waren.

Die niederländische Regierung hatte zu Wien in sehr geschmackvoller Weise acht Cinchonaarten und deren Rinden, nebst Blättern, Blüthen und Früchten, theilweise auch starke Stämme ausgestellt, nämlich: *Cinchona caloptera*, *C. micrantha*, *C. Pahudiana*, *C. Calisaya*, *C. lancifolia*, *C. officinalis*, *C. succirubra*, *C. Hasscarliana*.

Der Bestand der Regierungspflanzungen auf Java war am 1. Juli 1873:

1 297 801	Pflanzen von *Cinchona*	*Calisaya* u. *Hasscarliana*,
188 646	„ „ „	*succirubra* u. *caloptera*,
282 769	„ „ „	*officinalis*,
30 006	„ „ „	*lancifolia*,
1 030	„ „ „	*micrantha*,

Summa 1 800 252, ausserdem bestehen noch mehrere hunderttausend Exemplare von *Cinchona Pahudiana*.

Es war zu Anfang des Jahres 1870, dass die erste grössere Ablieferung javanischer Chinarinden ins Mutterland kam. Dieselbe bestand aus neun Ballen, welche drei verschiedene Qualitäten von Königschinarinde, sowie sogenannte Braune China enthielten.

Die Analyse ergab:

für *C. Calisaya* Nro. I 3·2 p. C. Alkaloïde, worunter kaum etwas Chinin,
„ „ Nro. II u. III 3·5 p. C. Alkaloïde, dabei 1·7 p. C. Chinin,
„ „ Nro. IV 1·9 p. C. Alkaloïde, wobei 0·5 p. C. Chinin,
„ die Braune Rinde 1·2 p. C. Alkaloïde mit Spuren von Chinin.

Die Rinden waren in Folge ihrer Jugend noch fahl und unansehnlich, konnten auch wegen ihres niedrigen Alkaloïdgehaltes nur als Medicinalrinden verwendet werden.

Die zweite bedeutendere Importation geschah zu Anfang 1872, sie umfasste 104 Colli im Gewichte von 5800 Kg und setzte sich aus: *C. Calisaya*, *C. Hasscarliana*, *C. officinalis*, *C. Pahudiana* u. *C. succirubra* zusammen.

Die Rinden hatten äusserlich schon bedeutend gewonnen und konnten in Farbe, Stärke und Rissigkeit den besten südamerikanischen Producten an die Seite gestellt werden.

C. Calisaya zeigte jetzt unter 3·4 p. C. Alkaloïden 1·1 p. C. Chinin,
„ *Hasscarliana* 2·5 p. C. Alkaloïde, wobei 0·5 p. C. Chinin,
„ *officinalis* 3·7 p. C. Alkaloïde, darunter 1·9 p. C. Chinin,
„ *Pahudiana* 2·1 p. C. Alkaloïde mit 0·1 p. C. Chinin, aber 1·1 p. C. Cinchonidin.

Das grösste Quantum lieferte die Ernte des Jahres 1872, welche zu Anfang 1873 in Holland erschien. Dieselbe bezifferte 208 Kisten im Gewichte von 15 000 Kg.

Von *C. Calisaya* kamen diesmal vier Varietäten vor, nämlich:

C. Calisaya A	enth. 3·5	p. C.	Alkaloïde,	worunter nur 0·6 p. C. Chinin,
„ *B*	„ 3·9	„	„	mit nur 0·7 p. C. Chinin,
„ *D*	„ 5·7	„	„	dabei 2·3 p. C. Chinin,
„ *E*	„ 7·2	„	„	wovon allein Chinin 5·6 p. C. ausmacht,
C. officinalis . . .	3·6	p. C.	„	mit 2·2 p. C. Chinin,
„ *Hasscarliana* . .	2·5	„	„	„ 1·0 „ „
„ *Pahudiana* . .	1·2	„	„	„ 0·6 „ „
„ *succirubra* . .	5·7	„	„	„ 1·1 „ „ und 3·1 „ Cinchonidin,
„ *Caloptera* . . .	2·7	„	„	, worunter nur 0·7 p. C. Chinin.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Gesammtalkaloïdgehalt im Laufe der Jahre sich im Allgemeinen in erfreulicher Weise vermehrt und selbst die geringeren Arten an Chinin zugenommen haben; es sind danach bei dem brillant entwickelten Aeusseren, bei der grossen Sorgfalt, welche an Ort und Stelle auf die Schälung und Verpackung

der Rinden verwendet wird, *C. Calisaya A* und *B*, *C. Hasscarliana* und *C. Pahudiana* höchst werthvolle Medicinalrinden, selbst *C. succirubra* und *C. caloptera* können noch zu demselben Zwecke dienen, während *C. Calisaya D* und *E*, sowie *C. officinalis* zu grossen Hoffnungen für die Fabrikation der Alkaloïde berechtigen.

C. Calisaya E stammt von Bäumen, welche aus von Bolivia gekauften Samen gezogen wurden, dieselbe zeigt den höchsten Chiningehalt, welcher bislang in einer grösseren Parthie Chinarinde, sei sie amerikanischen oder ostindischen Ursprungs, überhaupt constatirt wurde. Aber damit nicht genug melden die neuesten Analysen von Java, welche für das zweite Trimester 1873 soeben veröffentlicht wurden, für dieselbe Varietät jetzt bis zu 9 p. C. Chiningehalt!

Nach den Holländern unternahmen die Engländer namentlich durch Markham, welcher 1859 von der englischen Regierung nach Südamerika gesandt wurde, die Anpflanzung der Cinchonen in Britisch Indien, theils an den Abhängen des Himalayagebirges, theils auf der Insel Ceylon. Dieselben konnten sich die positiven und negativen Erfahrungen ihrer Vorgänger in vielen Fällen zu Nutzen machen und haben diese mit einem heutigen Bestand von über $2^1/_2$ Mill. Pflanzen quantitativ bereits überholt. Leider waren die englisch-ostindischen Chinarinden in Wien in sehr untergeordneter Weise ausgestellt und konnten deshalb die verdiente Beachtung nur in beschränkterem Maasse finden.

Die ostindischen Chinaplantagen der Engländer enthalten hauptsächlich *Cinchona officinalis* und *Cinchona succirubra*. Eine vor wenigen Tagen in London verkaufte Parthie von 151 Colli englisch-ostindischer Chinarinde zeigte zumeist schöne rissige Röhren von hübscher Stärke, welche als Apothekerrinden gute Verwendung finden können. Unter den einzelnen Arten sind zu erwähnen:

Cinchona succirubra mit 2·2 p. C. Chinin,
„ *succirubra* unter Moosbedeckung aufgewachsen mit 1·8 p. C. Chinin,
„ *succirubra* nach früherer Schälung erneute Rinde mit 2·4 p. C. Chinin,
„ *officinalis* mit 2·8 p. C. Chinin,
„ „ unter Moosbedeckung gewachsen mit 3·4 p. C. Chinin.

Schade, dass die *C. succirubra* mit fortschreitendem Wachsthum an Chinin ab-, dagegen im Cinchonidingehalt zunimmt und dass, wie es scheint, auch die Moosbedeckung sowie eine in den englischen Plantagen versuchte stickstoffreiche Düngung die Productionskraft der Pflanze nach ebenderselben Richtung steigern, während beide so interessanten Manipulationen bei der *C. officinalis* den Chiningehalt entschieden günstig beeinflusst haben.

C. officinalis von Britisch Indien kann sowohl für die Apotheken als auch zur Chininfabrikation verwendet werden, während *C. succirubra* theils als Medicinalrinde, theils zur Darstellung der rohen Alkaloïde an Ort und Stelle zum billigen Verkauf an die fieberleidenden Eingeborenen dient.

Von englisch-ostindischen Chinarinden sollen in diesem Jahre circa 700 Centner gewonnen werden, während man von Java für heuer ein ähnliches Quantum, für das Jahr 1876 aber bereits 2000 Centner erwartet. Sind diese Zahlen dem jährlichen Consum südamerikanischer Rinden gegenüber, welcher einschliesslich der Medicinalrinden auf rund 80 000 Centner zu veranschlagen sein dürfte, heute noch verschwindend klein, so zeigen doch die starke Progression der Ablieferungen, sowie die Analysen derselben zur Genüge, wie die Plantagen in Holländisch und Britisch Indien mit jedem Jahre grössere Bedeutung erlangen und zwar nicht nur der Menge nach, sondern auch in qualitativer Beziehung, da der Gehalt der südamerikanischen Rinden mehr und mehr abfällt, ja gegenwärtig viel äusserlich schöne *C. Calisaya* der Anden im Handel erscheint, die gar kein Chinin mehr enthält, auch die Zufuhren brauchbarer südamerikanischer Medicinalrinde schon seit längerer Zeit beinahe vollständig versiegt sind.

Noch bleibt zu erwähnen, dass in obigen Ziffern nur die Bestände der Regierungspflanzungen enthalten sind, während unter den indischen Privatpflanzern die Chinacultur gleichfalls in erfreulicher Weise fortschreitet, ausserdem sind von den Engländern in den letzten Jahren in Westindien (Jamaica) sowie auf St. Helena Cinchonen cultivirt worden.

Von beiden Seiten liegen günstige Berichte vor, namentlich scheint das Klima von Jamaica der *C. Calisaya* besser zuzusagen als dasjenige von Britisch Indien.

Auszeichnung für die Cultur der Chinarinde auf der Wiener Weltausstellung.

Ehrendiplom.

Niederlande.

KÖNIGLICHE REGIERUNG — Cultur der Chinabäume.

Die Industrie der Fettkörper und das Glycerin.

Von Dr. **Karl Kraut,**

Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Hannover.

In dem gegenwärtigen Jahre 1875 feiert die Stearinkerze ihr fünfzigjähriges Jubiläum. Ihr erstes unsicheres Eintreten in die Industrie bezeichnen die Patente, welche Gay-Lussac und Chevreul[1]) einerseits, Cambacères[2]) andererseits im Jahre 1825 erhielten: „Da noch Niemand die aus der Seife geschiedenen fetten Körper zur Erleuchtung angewandt hat, so nehmen wir ein Patent auf diese Anwendung, wir gedenken sie theils allein, theils mit einander gemischt, oder zugleich mit nicht verseiften Körpern, wie Wachs und Wallrath, anzuwenden. Die aus der Seife geschiedenen flüssigen Körper sollen in Seifen umgewandelt werden.“

Die wissenschaftlichen Arbeiten Chevreul's, so umfangreich, abgerundet und bewunderungswürdig in ihren Resultaten und Folgerungen sie auch genannt werden müssen, schlossen doch die Methode noch nicht ein, durch welche der industrielle Gedanke zur selbstständigen Industrie heranreifen konnte. Erst sechs Jahre später streifte ein Mann, dessen Name seitdem mit den Fortschritten der Stearinindustrie eng verknüpft geblieben ist, dem Verseifungsprocess die Fehler ab, welche ihm in Folge seines Hervorgehens aus Laboratoriumsversuchen anhingen: Ad. de Milly ersetzte 1831[3]) Chevreul's Zerlegung der Fette mit Alkalien durch die Kalkverseifung. Er schuf damit die Stearinindustrie, befähigte sie aus den Fortschritten des

1) Gay-Lussac u. Chevreul, Brevet's d'invention XLI, 392; auch bei Malepeyre, Handb. der Fabrikation der Stearinkerzen, Quedlinburg u. Leipzig 1853, 109. 2) Cambacères, Das. XLI, 396; 10. Febr. 1825. 3) So nach L. Smith (Rapports du jury intern. Paris 1868, VI, 176). Gegen diese Angabe spricht, dass der Bericht über die Pariser Ausstellung von 1834 (St. Flachat, l'industrie etc. Paris 1834, 120) nur die Abscheidung der Stearinsäure aus der Kaliseife kennt und Milly oder die Bougies de l'étoile nicht erwähnt. Nach Hermann (Die Industrieausst. zu Paris 1839, Nürnberg 1840, 265) hatte Milly bereits 1827 Stearinkerzen ausgestellt, nach den Rapports du jury central, Paris 1844, II, 810, erhielt er 1839 die goldene Medaille.

Maschinenbaus und der chemischen Fabrikation Nutzen zu ziehen und siegreich den Kampf zu bestehen, zu Anfang gegen Talg, Wallrath, Wachs, später gegen Paraffin und Cerasin. Trotz der zahlreich und massenhaft eingeführten neuen Leuchtstoffe behauptet die Stearinkerze das gewonnene Feld und wird in allen civilisirten Ländern in jährlich steigender Menge fabricirt und verbraucht. Ihr Sieg wurde dadurch erleichtert, wenn nicht ermöglicht, dass man lernte, die Zerlegung der Fette so zu leiten, dass die abgeschiedenen Producte ganz oder grösstentheils im freien Zustande erhalten werden und dadurch, dass man auch das dritte Product, welches ausser der Stearinsäure und Oelsäure auftritt, das anfangs missachtete Glycerin zu gewinnen, zu reinigen und zu benutzen lernte.

Die Weltausstellungen, welche derjenigen zu Wien vorangingen, die von London und Paris, haben zu Berichten [1]) Anlass gegeben, welche uns ein lebendiges Bild von den Fortschritten der Stearinfabrikation bis 1867 liefern. Wir ersehen aus diesen Berichten, dass Milly's Kalkverseifung in offenen oder verschlossenen Kufen unter Anwendung von 14 bis 17 p. C. Kalk bis gegen 1845 fast allein angewandt wurde, und selbst 1867 noch nicht völlig verdrängt war. Jetzt dürfte diese Methode an allen Orten aufgegeben sein [2]).

Viel weiter verbreitet ist die 1834 von Milly und Motard [3]) angedeutete, 1855 von Milly vervollkommnete Verseifung in Autoklaven unter Zusatz von 2 bis 4 p. C. Kalk bei 170⁰. Sie wird in deutschen, österreichischen, französischen und italienischen Fabriken noch gegenwärtig nahezu in derselben Weise ausgeführt, wie Milly sie 1855 den Preisrichtern der Pariser Ausstellung [4]) mittheilte und wie sie in Wagner's Handbuch der Technologie und an vielen anderen Orten beschrieben ist [5]). Für die locale Industrie, welche Gelegenheit findet, billigen Talg zu kaufen und denselben für sich oder unter Zusatz von Palmöl verarbeitet, und welche mit Seifenfabrikation verbunden ist, dürfte ein zwingender Anlass dieses Verfahren zu verlassen nicht vorhanden sein, so lange das Publicum eine oleïnfreie Stearinkerze zu schätzen weiss. Eine Schwäche dieser Methode liegt darin, dass die durch den Kalk bewirkte Verseifung in der Regel eine unvollständige

[1]) London 1862, Reports by the juries, Lond. 1863, Cl. IV, Sect. A. — Rapports du jury internat. Paris 1862, II, 199. — Paris 1867. Rapports du jury internat. Paris 1868; VI, 174, Ber. von L. Smith; VII, 166, Ber. v. A. Fourcade; VIII, 381, Ber. v. Motard. [2]) Die letzte, dem Refer. bekannte Fabrik, welche nach diesem Verfahren arbeitete, in Cassel, wurde 1872 geschlossen. [3]) Milly u. Motard, Brevets d'invention LII, 505. [4]) Nach J. Pelouze, Compt rend. XLI, 973. [5]) Wagner's Handb. der chem. Technol. 9. Aufl. Leipzig 1873, 319. — Payen, Précis de chim. industr. 5. Edit. Paris 1867, II, 785.

ist[1]). Der Gehalt der in den Pressen abfliessenden Oelsäure an neutralem Oleïn bewirkt nun, dass eine grössere Menge von Stearinsäure gelöst bleibt und somit für die Kerzenfabrikation verloren geht, falls man nicht wenigstens die in der Warmpresse abfliessenden Producte, das Margarin der Fabriken, in die Fabrikation zurückführt. Geschieht dieses, so häufen sie sich allmälig an, machen die Fettsäuren unpressbar und veranlassen neue Arbeit. Ausserdem zwingt die Färbung der in den Autoklaven gewonnenen Oelsäure den Fabrikanten, dieselbe durch starkes Pressen vollständiger zu entfernen, als es bei der nach anderen Methoden gewonnenen weniger stark gefärbten Oelsäure erforderlich ist. Aus beiden Gründen gewährt die Kalkverseifung geringere Ausbeute an Kerzenmaterial als die mit Destillation verbundene Schwefelsäureverseifung[2]).

Fast gleichzeitig mit Milly's Verfahren tauchte der Gedanke auf, die Zersetzung der Neutralfette durch überhitztes Wasser ohne Zusatz von Säuren oder Alkalien zu bewirken. Tilghman[3]) und Melsens[4]) führten unabhängig von einander diese Methode in die Technik ein und erzielten, zum Theil unter Anwendung des von Wright und Fouché construirten Apparates[5]) vorübergehende Erfolge. Wir wissen nicht, ob dieses Verfahren noch irgendwo angewandt wird, gewiss ist, dass die Wiener Fabrikanten, von denen Stas[6]) 1863 angiebt, dass sie so arbeiteten, bereits zwei Jahre später die Milly'schen Autoklaven einführten[7]). Aus Untersuchungen, welche Birnbaum[8]) 1874 ver-

[1]) Nach H. L. Buff (dessen Dissertation, Ueber die Fette und die Fabrikation der Fettsäuren und des Glycerins, Göttingen 1863) wirkt neben dem Kalk vorhandenes Alkali sehr günstig auf die Verseifung ein. Seine Annahme, eine solche Gegenwart von Alkali sei überhaupt bei der Verseifung in Autoklaven erforderlich, hat sich nicht bewahrheitet und scheint durch die abweichenden Bedingungen, unter denen Buff arbeitete, erklärt werden zu müssen. [2]) Diese und manche andere der Erfahrung entnommene Nachrichten verdanke ich Herrn Fr. Bornemann, Stearinfabrikanten in Verden an der Aller. — Die grössere Ausbeute der Schwefelsäureverseifung ist auch Bolley (Schweiz. polyt. Zeitschr. 1866, 27; Wagn. Jahresber. 1866, 653) in ähnlicher Weise zu erklären geneigt. [3]) R. A. Tilghman, Patent vom 9. Jan. 1854, Nr. 47. [4]) L. H. F. Melsens, Patent vom 18. Dec. 1854, Nr. 2666. [5]) Eine Beschreibung dieses Apparates findet sich in den Rapp. du jury internat. Paris 1868, VIII, 384 und in Wagner's Handb. 9. Aufl. II, 322. Ein Bericht über die mit Hülfe desselben erzielten Resultate von Cloëz in Wagn. Jahresber. 1863, 664. — Auch L. Droux (Dingl. pol. J. CLXXXVII, 76; Wagn. Jahresber. 1867, 703) construirte einen für diese Zersetzung bestimmten Apparat, über den H. Perutz (Wochenschr. des niederösterr. Gewerbevereins 1868, 284) berichtet. [6]) J. S. Stas, Rapports belges de l'exposition de Londres 1862; Bruxelles 1863; Wagn. Jahresber. 1864, 628. [7]) Die Millykerzenfabrik von F. A. Sarg's Sohn u. Co. in Wien begann 1838 mit der Kalkverseifung, führte 1850 die Destillation, 1858 die Zersetzung nach Fouché und Wright, endlich 1865 die Milly'schen Autoklaven ein. [8]) K. Birnbaum, Dingl. pol. J. CCXIV, 56; Wagn. Jahresber. 1874, 967.

öffentlichte, geht hervor, dass bis dahin eine süddeutsche Fabrik im Wesentlichen nach Tilghman's Methode gearbeitet, aber selbst bei 14 Atmosphären Druck und 7- bis 10stündiger Arbeit keine genügend vollständige Zersetzung des Talgs erzielt hatte, und dass sie dadurch, sowie durch die mit dem Hochdruckverfahren verbundenen Gefahren veranlasst wurde, zur Schwefelsäureverseifung überzugehen.

Wird die Einwirkung des überhitzten Wassers mit einer Destillation im überhitzten Wasserdampf verbunden, so ist die Zerlegung der Fette eine vollständige, aber das Product, insbesondere die Oleïnsäure, nicht von derselben Güte, wie die durch Kalkverseifung gewonnene. Dieses von Wilson und Payne[1]) eingeführte Verseifungsverfahren verdankt der Benutzung des Palmöls seine Entstehung und ist unseres Wissens nur in den Belmont Works der Price's Patent Candle Company zu Battersea (London) vorübergehend angewandt worden. Viel häufiger lässt man, wie es auch gegenwärtig in der eben genannten Fabrik geschieht, der Destillation eine Behandlung mit Schwefelsäure vorausgehen. Man hat dann die sogenannte Schwefelsäureverseifung vor sich, welche aber in den verschiedensten Formen ausgeführt wird und auf welche sich die Mehrzahl der in dem letzten Jahrzehend bekannt gewordenen Verbesserungen und Erörterungen bezieht.

Frankreich und England schreiben beide sich die Ehre der Entdeckung dieses Verfahrens zu, jenes indem es auf Arbeiten von Fremy, Melsens und Dubrunfaut[2]) sich beruft, dieses mit mehr Recht, indem es die Patente aufzählt, welche Jones, Wilson und Gwynne[3]) erhielten. Sicher ist, dass man anfangs in beiden Ländern sehr grosse Mengen Schwefelsäure anwandte und diese viele Stunden mit dem Fett in Berührung liess, dadurch dann aber nicht allein das Glycerin, sondern auch einen Theil der Fettsäuren, insbesondere der Oelsäure, zerstörte. Zu Anfang der fünfziger Jahre war man in den Price's Patent Candle Works[4]) auf 5·5 p.C. Schwefelsäure heruntergegangen, aber liess diese Säure bei 170 bis 176^0 auf das Palmöl einwirken und erhielt eine feste schwarze Masse, welche gewaschen und unter Einleiten von überhitztem Dampf bei 290 bis 300^0 destillirt wurde. Man erhielt erste Producte, welche direct zu Kerzen verwandt, spätere, welche gepresst oder nochmals destillirt wurden. Während man nun in der genannten Fabrik eine Zeit lang die Schwefelsäure ganz

[1]) G. F. Wilson u. G. Payne, Patent vom 24. Juli 1854, Nr. 1624. [2]) Rapports du jury international, Paris 1868, VIII, 386. [3]) W. C. Jones u. G. F. Wilson, Patent vom 8. Dec. 1842, Nr. 9542. — G. Gwynne u. G. F. Wilson, Patent vom 28. Dec. 1843, Nr. 10 000; vom 20. Mai 1844, Nr. 10 191. — G. F. Wilson, G. Gwynne u. J. P. Wilson, Patent vom 31. Oct. 1844, Nr. 10 371. [4]) Londoner Ausstellungsbericht III, 492; Ch. H. Schmidt, Kerzenfabrikation, Weimar 1863, 273.

unterdrückte und die oben berührte Destillation im überhitzten Wasserdampfe an die Stelle setzte, gelangte Milly zu einem Verfahren, welches die Färbung der festen Fettsäuren, sowie die Zerstörung von Oelsäure vermeiden und die Destillation für einen Theil derselben entbehrlich machen soll. Nach Fourcade[1]) erhitzt er die Fette auf 120^0, lässt 6 p. C. Schwefelsäure von 66^0 B. zufliessen, mischt und verdünnt nach zwei Minuten mit kochendem Wasser. Die völlig gewaschenen Fettsäuren werden zwei Mal gepresst und liefern dabei einerseits weisse, direct brauchbare Presskuchen, andererseits eine gefärbte Oelsäure, welche für sich der Destillation unterworfen wird. Dieses Verfahren soll die Vortheile zweier Methoden vereinigen, insofern es grössere Gesammtausbeute an Kerzenmaterial liefert, als die Kalkverseifung und der nicht destillirte Antheil der fetten Säuren die vorzügliche Beschaffenheit der in Autoklaven erhaltenen Stearinsäure besitzt.

Indess ist es schwer, ein Verständniss für Milly's Methode zu gewinnen, wenn man nicht zwischen den Zeilen lesen und annehmen will, dass Operationen, welche nur angedeutet sind, eine Hauptrolle bei derselben spielen. Man wird sich zunächst fragen, wie denn 6 p. C. Schwefelsäure[2]) verseifen, also unter Aufnahme von Wasser spalten können, falls nicht das Erwärmen des Fettes durch Einleiten von Wasserdampf vorgenommen wird. Und ferner, ob die 6 p. C. somit bereits verdünnter Schwefelsäure noch im Stande sind, Sulfoglycerinsäure, oder gar, wie von anderen Seiten angenommen wird, Sulfooleïnsäure zu bilden. Erinnert man sich dann der Erscheinungen, die eintreten, wenn man Fette mit Schwefelsäure und hierauf mit Wasser vermischt[3]), so liegt es nahe, anzunehmen, dass obiges Verdünnen mit kochendem Wasser und das darauf folgende Waschen so geleitet werde, dass bei diesen Operationen noch eine Verseifung eintreten kann, oder aber, dass das Neutralfett durch die kurz andauernde Behandlung mit der concentrirteren Säure eine Veränderung erlitten habe und in Folge derselben schon durch Wasser allein zerlegbar geworden sei. Die erstere Ansicht findet eine Stütze in älteren, von Stas[4]) ausgeführten Versuchen, die andere wird aufs Lebhafteste von Bock[5]) vertheidigt.

[1]) Rapports du jury international, Paris 1868, VII, 170. — Balard's Bericht: Bull. soc. d'Encourag. 1867, 549; Wagn. Jahresber. 1867, 694. [2]) Nach der Formel $C_3H_5 . O_3 . (C_{18}H_{35}O)_3 + H_2 . O_2 . SO_2$ würden 11 p. C. Schwefelsäure erforderlich sein. [3]) Mit Schwefelsäure in der Wärme vermischtes Fett kann mit kleinen Mengen Wasser versetzt werden, ohne dass sich zwei Schichten bilden. Bei Zusatz von mehr Wasser gelingt es leicht, einen Theil der Schwefelsäure fortzuwaschen, aber bevor alle Säure entfernt ist, tritt eine Emulsionsbildung ein, und erst durch wirkliches Kochen wird die Sonderung der Fettsäuren von der unteren sauren Lösung erreicht. [4]) Stas, a. a. O. [5]) J. C. A. Bock, Dingl. pol. J. CCVIII, 229; Wagn. Jahres-

Bereits im Jahre 1862 war bei Roubaix-Jenar und Janessens in Cureghem bei Brüssel ein Schnellverseifungsverfahren wie das, welches Milly's Namen trägt, im Gebrauch. Man liess $3^3/_4$ bis 4 p. C. Schwefelsäure, vorher auf 100° erwärmt, langsam in ein auf 110 bis 115° warmes Gemenge von gleichen Theilen Talg und Palmöl fliessen, rührte 10 Minuten, liess absitzen, goss vom Theer ab in $^2/_3$ Volum Wasser und kochte zwei Stunden. Stas constatirte nun durch wiederholte, im grossen Maasstabe ausgeführte Versuche, dass die einfache Berührung zwischen Fett und Säure unter diesen Umständen nicht hinreicht, die Verseifung zu bewirken, dass aber die unvollständig zersetzte Masse durch anhaltendes Kochen mit Wasser und Säure sich in genügender Weise zerlegen lässt. Er erzielte eine vollständige Verseifung, als er 1000 Kg Fett, aus gleichviel Talg und Palmöl gemischt, mit 10 p. C. Schwefelsäure von 40 B., was 4·8 p. C. von 66° entspricht, acht Stunden auf 115° erwärmte und dann mit $^1/_3$ Volum Wasser zwei Stunden kochte. Die Bildung von Theer liess sich nicht ganz vermeiden, aber doch auf 1·85 p. C. reduciren, nur die nachfolgende Destillation der Fettsäuren bewirkte noch einen Verlust von 5 p. C., so dass die Gesammtausbeute nicht über 91·7 p. C. stieg.

Während also nach Milly's Meinung, der Beschreibung seines Verfahrens nach zu urtheilen, die Verseifung bereits durch das Vermischen mit Schwefelsäure bewirkt wird, beginnt sie nach Stas hierbei und muss durch das Kochen mit der verdünnten Säure vervollständigt werden. Bock geht noch einen Schritt weiter, nach ihm ist die gesäuerte Fettmasse noch unverändertes Neutralfett, welches weder Sulfosäuren noch überhaupt freie Fettsäuren enthält und welches sich durch sorgsames Waschen mit lauem Wasser von aller Schwefelsäure befreien lässt. Doch unterscheidet sich das so behandelte Neutralfett vom ursprünglichen dadurch, dass es durch Kochen mit Wasser und 5 p. C. Schwefelsäure in offenen Gefässen im Laufe weniger Stunden vollständig zerlegt wird. Die Erklärung für dieses Verhalten glaubt Bock durch die Annahme gefunden zu haben, alles thierische oder Pflanzenfett bestehe aus mikroskopischen Kügelchen, deren Hülle den Verseifungsprocess verhindere, so lange sie nicht gelöst oder verkohlt ist. Die Hülle sei bei den Thierfetten aus Fibrin, Gelatin und Albumin, bei den Pflanzenfetten aus Cellulose gebildet. Die Säuerung der Fette mit concentrirter Schwefelsäure bewirke nun eine Verkohlung der Hüllen und mache ihren Inhalt der Einwirkung des sauren Wassers zugänglich. Demnach seien auch die Fettsäuren des rationell ausgeführten Schwefelsäureverfahrens nicht durch ihre eigenen Zersetzungs-

ber. 1873, 871. — Compt. rend. LXXX, 1142 und briefl. Mittheil. — Einen vorläufigen Bericht über Bock's Verfahren giebt Carpenter, Dingl. pol. J. CCIV, 560; Wagn. Jahresber. 1872, 835.

producte, sondern nur durch mechanisch beigemischte verkohlte Hüllenüberreste gefärbt und es sei möglich durch Kochen mit übermangansaurem Kali, mit zweifach-chromsaurem Kali oder selbst mit Schwefelsäure sie zu präcipitiren und fortzuwaschen. So erhalte man hellgefärbte, sehr feste Fettsäuren von 48 bis 49° Schmelzpunkt und aus ihnen durch Pressen harte Stearinsäure von 58 bis 59° Schmelzpunkt, und für alle Zwecke geeignete Oleïnsäure.

Bock verwirft aufs Vollständigste die Destillation der aus der Schwefelsäureverseifung hervorgehenden Säuren, und hebt insbesondere hervor, dass sie, mit unvollständig verseiften Producten vorgenommen, im Laufe der letzten Jahrzehende undenkbare Mengen von Fett zerstört habe. Hier befindet er sich ganz in Uebereinstimmung mit Stas, denn wenn dieser auch die Destillation beibehält, so weist er doch darauf hin, dass unvollständig verseiftes Fett Temperaturen von 290 bis 300° zur Zerlegung und Destillation erfordere und damit Verluste herbeiführe, während im Gegensatz dazu für fertig gebildete Fettsäuren weit niedrigere Temperaturen ausreichend und zweckmässig seien. Stas will die Destillation rationell leiten, Bock will sie beseitigen. Damit würde er allerdings den Verlust vermeiden, ohne welchen die Destillation überhaupt nicht ausführbar ist, und der nach Stas 5 p. C. beträgt, aber es bleibt zweifelhaft, ob nicht auch auf die höhere Ausbeute an Kerzenmaterial verzichtet wird, welche der Schwefelsäureverseifung mit darauf folgender Destillation der Kalkverseifung gegenüber Eingang verschaffte.

Ein und dasselbe Fett oder Fettgemenge liefert bei der Kalkverseifung in Autoklaven 45 bis 48, bei Schwefelsäureverseifung mit Destillation 55 bis 60 p. C. Kerzenmaterial. Man braucht nicht nothwendig eine Neubildung fester Fettsäuren anzunehmen, um diese Unterschiede zu erklären. Es ist bereits oben erwähnt, dass bei der Kalkverseifung unverseiftes Fett einen Theil der festen Fettsäuren in die abfliessende Oleïnsäure überführt und dass bei der Schwefelsäureverseifung oleïnhaltige Stearinsäure verbraucht wird. Man presst die Destillate weniger stark, da ein Rückhalt an Oleïnsäure nicht färbt und nicht in dem Grade verschlechtert, wie die gefärbte Oelsäure der Autoklaven. Aber ausserdem könnten noch feste Fettsäuren gebildet werden bei der Behandlung mit Schwefelsäure, bei der Destillation, und im letzten Falle entweder aus unveränderter oder aus der durch Oxydation veränderten Oelsäure. Stas bemerkte in destillirter Oleïnsäure eine Fettsäure von 28 bis 30° Schmelzpunkt. Das wäre also keine Sebacylsäure, deren Bildung man sonst (nach Varrentrapp[1]) erwarten könnte,

[1]) Varrentrapp, Ann. Chem. Pharm. 35, 196; Gmelin's Handb. VII, 1488. — Ueber feste, bei Destillation von Oelsäure gebildete Säuren finden sich auch bei Bolley und Borgmann (Schweiz. polytechn. Zeitschr.

keine Elaïdinsäure, die Andere [1]), als durch anhängende Schwefelsäure erzeugt, im Destillat angenommen haben und keine Palmitinsäure. Alle diese Verhältnisse bedürfen einer eingehenden Untersuchung, deren Resultate dann vielleicht den bis jetzt wenig erfolgreichen und doch so viel versprechenden Bestrebungen zu gut kommen, die auf eine vollständige Umwandlung der Oelsäure in feste Fettsäuren gerichtet waren.

Es ist wiederholt der Versuch gemacht, die beiden von Alters her bekannten Reactionen, durch welche diese Umwandlung erreicht werden kann, für technische Zwecke auszunutzen. Die durch Varrentrapp entdeckte Spaltung der Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure unter dem Einfluss schmelzender Alkalien würde reichen Gewinn bringen, gelänge es, an die Stelle des Alkalis ein billigeres Agens zu setzen und sie ohne zu viel Verlust auszuführen. R. Wagner [2]) machte bereits 1857 auf diese Verhältnisse aufmerksam, aber den experimentellen Beweis, dass 100 Kg Oelsäure über 90 Kg Palmitinsäure zu bilden vermögen, welcher nach Wagner's späteren Mittheilungen in seinen Bemerkungen steckt, hat Referent nicht aufzufinden vermocht. Ein Patent von Paraf-Javal [3]) will die Umwandlung mit der zwei- bis dreifachen Menge Kali- oder Natronhydrat erreichen, durch Ausziehen mit wenig Wasser einen Theil des Alkalis wiedergewinnen und auch noch essigsaures Kali darstellen. Man erkennt, dass hier keine ernsten Versuche vorliegen.

Seit Pelouze und Boudet [4]) wissen wir, dass Oelsäure durch salpetrige Säure in die starre Elaïdinsäure übergeführt werden kann, auch zeigte Gottlieb [5]), dass beide Säuren isomer sind, dass bei Anwendung reiner Oelsäure kaum andere Producte auftreten und endlich, dass auch die salpetrige Säure entbehrlich ist: ein durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Elaïdinsäure entstehendes Oel verwandelte nach dem Abwaschen aller Salpetersäure sein zwanzigfaches Gewicht Oelsäure, wenngleich langsam, in Elaïdinsäure. Patente auf Bildung und Benutzung der Elaidinsäure erhielten unter Anderen Jones und Wilson [6]), dann Jacquelin [7]), endlich Jünemann [8]), der

1866, 27) Angaben, die aber gleichfalls die Natur dieser Säuren zweifelhaft lassen. [1]) A. Brudenne (Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1863, 410; Wagn. Jahresber. 1863, 667). Anhängende Schwefelsäure werde zu schwefliger Säure reducirt, und diese erzeuge aus der Oelsäure Elaïdinsäure. Aber R. Wagner (Jahresber. 1857, 457) bezeichnet schon 1857 die „allgemein verbreitete" Ansicht, schweflige Säure vermöge aus Oelsäure Elaïdinsäure zu bilden, als irrig. [2]) R. Wagner, Jahresber. 1857, 457; 1867, 696. [3]) Paraf-Javal, Bull. Soc. chim. [2] VII, 532; Wagn. Jahresber. 1867, 696. [4]) F. Boudet, J. Chim. méd. VIII, 641; Gmelin's Handbuch VII, 1497. [5]) Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. LVII, 52; Gm. Handb. VII, 1497. [6]) W. C. Jones und G. F. Wilson, 8. Dec. 1842; Nr. 9542. [7]) Jacquelin, Le Génie industriel XVII, 257; Wagn. Jahresber. 1859, 600. [8]) Fr. Jünemann, Polytechn. Cen-

dann sogar die Elaïdinsäure weiter in Palmitinsäure verwandeln will. R. Wagner[1]) gelang es, aus 1 Kg roher Oelsäure ein fast gleiches Gewicht Elaïdinsäure zu erhalten, unter Anwendung von 5 bis 10 p. C. Salpetersäure und Stärkemehl oder Sägespänen! Lehrreicher sind Jacquelin's Angaben. Er räth die salpetrige Säure aus wasserfreiem salpetersaurem Kupferoxyd, Bleioxyd oder Kalk durch Erhitzen zu entwickeln, sie in genau bestimmter Gewichtsmenge auf die gleichfalls wasserfreie Oelsäure einwirken zu lassen und die erzeugte Elaïdinsäure durch Zusatz von $^1/_3$ Oelsäure pressbar zu machen. 100 Oelsäure erforderten 3·8 salpetersauren Kalk oder 7, nach einer anderen Angabe Jacquelin's sogar nur 1·4 salpetersaures Blei; das beim Glühen zurückbleibende Oxyd kann wieder zur Darstellung des salpetersauren Salzes benutzt werden, so dass die Ausgabe für das die Bildung der Elaïdinsäure bewirkende Mittel sehr klein wird. Aber trotzdem hat noch Niemand Elaïdinsäurekerzen in den Handel gebracht[2]) und es liegen somit wohl Schwierigkeiten vor, die von der Ausnutzung dieses Verfahrens abgeschreckt haben. Der Fabrikant hat nicht mit reiner Oelsäure, sondern mit einer durch Oxydation veränderten zu thun und aus dieser, also aus dem Oleïn der Fabriken, gelang es Fr. Bornemann wohl gegen 55 p. C. weisse Elaïdinsäure herzustellen, aber der flüssig gebliebene, in der Presse abfliessende Theil konnte weder durch salpetrige Säure zum Erstarren gebracht werden, noch erwies er sich zur Seifenfabrikation brauchbar.

Gleichfalls ohne technische Erfolge für die Stearinfabrikation blieben die Bestrebungen von Mège-Mouriès[3]), die Verseifung durch Alkalien in etwas abgeänderter Weise wieder einzuführen. Geschmolzener Talg, so beobachtete Mège-Mouriès, lässt sich besonders leicht und bei niedriger Temperatur verseifen, wenn man ihn zunächst mit warmem Seifenwasser zerrührt und das Fett dadurch in eine Emulsion verwandelt. Man braucht ihn dann nur bei 45^0 mit salzhaltiger Lauge zu vermischen, um eine vollständige Verseifung und einen Seifenleim zu erhalten, der sich beim Erwärmen auf 60^0 in Seife und Unterlauge sondert. Die Seife soll hierauf nach Mège-Mouriès mit Schwefelsäure zerlegt werden, wodurch man leicht pressbare Fettsäuren erhält.

tralbl. 1866, 895; Wagn. Jahresber. 1866, 655; schon Bolley (Schweiz. polyt. Zeitschr. 1866, 174) tadelt sein Verfahren. — Bei Malepeyre, Fabrik. der Stearinkerzen, S. 211 u. f. sind noch zwei andere Patente von Wilson und Gwynne und von Power wiedergegeben. [1]) R. Wagner, Jahresber. 1857, 455. [2]) Von Cambacères ausgestelltes Elaïdin fand sich auf der Londoner Ausstellung von 1862 (Amtl. Bericht über diese Ausstellung, Berlin 1865, I, 638). [3]) Mège-Mouriès, Compt. rend. LVIII, 864; LX, 735; Wagn. Jahresber. 1864, 640; 1865, 704. — Fr. Knapp, Dingl. pol. J. CLXXX, 309; Wagn. Jahresber. 1866, 657, und H. Perutz, Die Industrie der Fette und Oele, Berlin 1866, 157, haben diese Methode besprochen und ersterer durch Versuche ergänzt.

Die Farblosigkeit der erhaltenen Oelsäure und die grössere Ausbeute an festen Fettsäuren sind Vorzüge, die Mège-Mouriès seinem Verfahren nachrühmt. Aber selbst wenn diese Vorzüge anerkannt werden, bleibt die Methode offenbar zu theuer, wie auch Laurent[1]) und Milly[2]) bald darauf nachwiesen. Eben so wenig Aussicht auf Erfolg dürfte das Verfahren von Fourtoul[3]) haben, der das Ausschmelzen des Talges durch Einleiten eines galvanischen Stromes befördern und in gleicher Weise unter Zusatz von Kalkstücken den Talg verseifen will.

Die Idee, die Scheidung der flüssigen Verseifungsproducte von den festen durch Zumischen von geeigneten Verdünnungsmitteln zu erleichtern und die Warmpresse dadurch entbehrlich zu machen, taucht von Neuem auf. Chevreul und Gay-Lussac wollten Weingeist dazu anwenden, Deiss[4]) empfiehlt $^1/_5$ Schwefelkohlenstoff, Evrard und Lake unterwerfen die Rohfette zur Trennung des Festen vom Flüssigen einer solchen Behandlung mit Petroleumäther oder Petroleum. Die von Heeren geäusserten, auf die Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs gestützten Bedenken dürften auch für die übrigen Zusätze gelten, deren Anwendung jedenfalls besondere Apparate erfordern würde. — Auch der Einführung der Centrifuge zur Trennung der Stearinsäure von der vorher stark abgekühlten Oelsäure, die Weiss & Co.[5]) empfehlen, treten in der Ausführung Schwierigkeiten entgegen.

Neue Apparate zum Ausschmelzen von Talg, neue Methoden, Fette zu reinigen und theilweise verdorbene zum Genuss geeignet zu machen, werden von Jahr zu Jahr in Vorschlag gebracht. Die Nothwendigkeit während der Belagerung von Paris Ersatz für frische Fette zu schaffen, und die schwunghaft betriebene Fabrikation von Kunstbutter[6]) haben diesen Bestrebungen während der letzten Jahre noch besondere Anregung gegeben. Stearinfabriken, die in der Lage sind, sich frischen Talg zu verschaffen, verbinden die Fabrikation der Stearinsäure vortheilhaft mit der von Kunstbutter, indem sie den Talg in einen stearinreichen, zur Kerzenfabrikation besonders werthvollen Theil, und in einen leichter schmelzbaren scheiden, der als Oleomargarin das Rohproduct zur Butterfabrikation bildet. — Endlich dürfen wir diesen Theil unseres Berichtes nicht schliessen, ohne auf die Methoden hinzuweisen, die be-

[1]) Laurent, Monit. scientif. 1864, 769. — [2]) Milly, Bull. Soc. d'Encourag. 1864, 406; Wagn. Jahresber. 1864, 645. [3]) Fourtoul, Patente v. 15. Mai 1872; Bull. Soc. chim. [2], XX, 237; Wagn. Jahresber. 1873, 871. [4]) Deiss, Patent vom 8. November 1872, Nro. 3323; Bull. Soc. chim. [2], XX, 432; Wagn. Jahresber. 1873, 874. — Evrard, Patent vom 14. Mai 1872; Bull. Soc. chim. [2] XX, 91. — W. R. Lake, Ber. chem. Ges. 1873, 1318. — Heeren, Mittheil. des Hannov. Gewerbevereins 1874, 144; Wagn. Jahresber. 1874, 968. [5]) Weiss & Co., Monit. scientif. 1870, 837; Wagn. Jahresber. 1870, 696. [6]) S. die Vorschriften von Mège-Mouriès, Monit. scientif. 1872, 740 und Polyt. Notizbl. XXIX, 343; von F. Boudet, Monit. scientif. 1872, 741.

hufs Wiedergewinnung von Fett aus Seifen, Wollwaschwässern und anderen Abfallproducten empfohlen sind [1]).

Das zweite Product, welches bei der Verseifung der Fette auftritt, das Glycerin, war den Chemikern schon Jahrzehende bekannt, bevor man fette Säuren für Erleuchtungszwecke darstellte. Beim Kochen von Bleipflaster in der Apotheke zu Köping hatte es Scheele 1795 bemerkt und als einen unkrystallisirbaren, gährungsunfähigen, zum Theil unzersetzt destillirbaren Zucker, als Oelsüss, charakterisirt [2]). Aus seinen Beobachtungen ging unzweideutig hervor, dass es als Educt der Fette, nicht als Product auftritt; eine Reihe von verschiedenen Fetten lieferte dasselbe Oelsüss [3]), aber die abgeschiedene Oelsäure konnte aufs Neue verseift werden, ohne sich ganz oder theilweise in Glycerin zu verwandeln. Eine Erklärung des Verseifungsprocesses war hiermit noch nicht gegeben; wir verdanken sie den bereits oben erwähnten Untersuchungen Chevreul's, welche er 1811 begann und deren Resultate er 1823 in seinem „*Recherches sur les corps gras d'origine animale*" niederlegte. Die verseifbaren Fette, so lehrte Chevreul, zerfallen beim Zusammenbringen mit Alkalien und anderen starken Basen einerseits in Glycerin, welches im freien Zustande in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt, andererseits in eine oder verschiedene fette Säuren, unter denen Stearinsäure, Margarinsäure und Oelsäure am häufigsten auftreten. Diese Verseifung erfolgt auch bei völligem Luftabschluss, aber trotzdem beträgt das Gewicht der erhaltenen Producte, das der fetten Säuren und des Glycerins zusammengenommen, 3 bis 5 p. C. mehr als das Gewicht des angewandten Fettes. Daher muss man annehmen, so schliesst Chevreul, dass eine gewisse Menge Wasser entweder als Ganzes oder seinen Bestandtheilen nach zu den Bestandtheilen des Fettes tritt, um zur Bildung der Verseifungsproducte beizutragen. Die Fette sind den Aethern vergleichbar, nämlich Verbindungen von ver-

[1]) S. besonders Vohl, Dingl. pol. J. CLXXXV, 465; Wagn. Jahresber. 1867, 705; und die Abhandl. eines ungenannten Verf., Dingl. pol. J. CVC, 173; Wagn. Jahresber. 1870, 692. [2]) „Vermuthlich ist es noch unbekannt, dass alle festen und ausgepressten Oele von Natur eine Süssigkeit haben, die durch ihr besonderes Verhalten und ihre Eigenschaft sich von den allgemein bekannten zuckerartigen Materien unterscheidet, welche das Gewächsreich hervorbringt. Diese Süssigkeit zeigt sich, wenn man solche Oele mit Bleikalk und Wasser kocht, bis aller Bleikalk vom Oele aufgelöst ist, auf das entstandene *Emplastrum simplex* wieder Wasser aufgiesst, ein paar Minuten kocht und nach dem Erkalten des Pflasters das oben aufstehende Wasser filtrirt und kocht, bis der Rest so dick als Syrup wird." C. W. Scheele, Opuscula II, 175; Crell's chem. Journ. IV, 190; Sämmtliche Werke, deutsch von Hermbstädt, Berlin 1793, II, 355. [3]) Wie A. W. Hofmann, Chem. Soc. Quart. Journ. XIII, 71; Lieb. u. Kopp's Jahresber. 1860, 452, später feststellte, treten auch dem Glycerin homologe Verbindungen nicht auf.

schiedenen fetten Säuren mit Glycerin, weniger einer gewissen Menge Wasser, wie die Aether Verbindungen von Weingeist mit Säuren weniger Wasser sind.

Wenn die Natur häufiger einfache Fette darböte, solche, welche bei der Verseifung nur eine Fettsäure liefern, getrennt von anderen, schon Chevreul's Untersuchungen hätten vielleicht auch die quantitativen Verbindungsverhältnisse des Glycerins zweifellos festgestellt, wenigstens später wäre es möglich geworden, sie aus seinen Analysen abzuleiten, als das Atomgewicht der Kohle berichtigt und die Stearinsäure als einbasische Säure erkannt war. Aber die in der Natur verbreiteten Fette, die der Hausthiere sowohl, welche Chevreul vorzugsweise untersuchte, wie auch die leicht zugänglichen Pflanzenfette liessen sich wohl als Gemenge von Talg-, Margarin- und Oelfett erkennen, aber der Reindarstellung des Stearins, Palmitins und Oleins traten Schwierigkeiten entgegen, die sich nur ausnahmsweise überwinden liessen. Und die Schwierigkeiten, sowohl einer solchen Isolirung der einfachen Fette wie die der Erkenntniss der Verbindungsgesetze des Glycerins schienen mit der Masse des Materials zu steigen, welche die Umschau auf diesem Gebiete den Chemikern zuführte. Der Palmitinsäure (Chevreul's Margarinsäure), Stearinsäure und Oelsäure reihten sich die Laurin-, Myristinsäure und Arachinsäure als berechtigte Glieder der Fettsäurereihe an, daneben tauchten zahlreiche andere Namen auf. Bald waren es halbreine Verseifungsproducte, bald Producte der trockenen Destillation, welche, je nach ihrer Abstammung und Darstellung mit verschiedenen Namen belegt, das Gebiet der fetten Säuren zu einem undurchdringlichen Chaos zu machen schienen. Nicht ohne anfängliche Irrthümer, aber mit Zähigkeit seine Aufgabe bis zur völligen Lösung verfolgend, lichtete Heintz [1]) das Dunkel. Die Margarinsäure der Chemiker zerlegte sich in seiner Hand in Palmitinsäure und Stearinsäure, die Anthropinsäure, Bassiasäure, Palmin- und Palmitonsäure hielten seiner Methode der fractionirten Fällung nicht Stand, ohne in bekannte Producte zu zerfallen. Und da Heintz ausserdem genau angab, wie man eine selbständige Fettsäure von gemengten Säuren unterscheiden könne, auch die für die Technik so wichtigen Veränderungen, welche Schmelzpunkt und Art zu erstarren durch fremde Beimengungen erleiden, eingehend studirte, so gewann die Chemie der festen Fettsäuren, damit auch die der Glyceride, mit seinen Untersuchungen feste Stützpunkte. In wissenschaftlicher Beziehung, insofern wir jetzt wissen, dass die Zahl der in den natürlichen Fetten verbreiteten Glyceride doch nur eine sehr beschränkte ist und dass selbst die nach der Formel $C_n H_{2n} O_2$ möglichen

[1]) Heintz, Journ. prakt. Chem. LXVI, 1 (Zusammenstellung der Resultate); vollständige Literaturangaben über Heintz' Arbeiten s. in Gmelin's Handbuch 4. Aufl. VII, 1261.

Säuren nur zum Theil sich vorfinden, da *n* stets eine durch 2 theilbare Zahl ausdrückt. In technischer Beziehung, insofern Heintz' Tabellen über den Schmelzpunkt von gemengten Säuren dem Stearinfabrikanten über Natur und Werth seiner Verseifungsproducte unvergleichlich werthvolle Anhaltspunkte liefern.

Inzwischen war auch von anderer Seite Licht herbeigebracht worden. Die Verbindungsverhältnisse des Glycerins erschienen abnorm, so lange man nur einatomige Alkohole kannte, selbst Pelouze's[1]) Synthese der Glycerinphosphorsäure und Glycerinschwefelsäure vermochte sie nicht zu enthüllen. Der Begriff eines mehratomigen Alkohols musste erst durch eine vollständigere Untersuchung der Glyceride geschaffen werden; erst als Berthelot[2]), die Methoden der Aetherdarstellung in geschickter Weise variirend, die Synthese der Glyceride ausführte, fiel der letzte Lichtstrahl auf dieses Gebiet. Die in der Natur vorkommenden Fette, so dürfen wir mit Chevreul sagen, sind den Aethern vergleichbar, doch so, dass der in ihnen enthaltene Alkohol, das Glycerin, 3 Atome einbasischer Säuren zu binden vermag. Sie sind sämmtlich Triglyceride, auch enthält, wenigstens in der Regel, das Triglycerid 3 Atome ein und derselben Fettsäure. Aber indem Tristearin, Tripalmitin und wenige andere sich unter einander und mit Triolein mischen, entstehen die zahlreichen Verschiedenheiten der Consistenz und des Schmelzpunktes, welche wir an den Fetten des Handels wahrnehmen.

Die technische Zerlegung der Triglyceride war anfangs auf Isolirung nur eines der beiden Producte gerichtet, ohne dass das zweite Spaltungsproduct, das Glycerin, Beachtung erfuhr. Erst seit Mitte der fünfziger Jahre wurde die Gewinnung des Glycerins durch die sich stetig erweiternde Anwendung dieses Körpers vortheilhaft; sie ist seitdem regelmässig mit der Stearinfabrikation verbunden geblieben. Wenngleich jede der oben erwähnten Verseifungsmethoden seine Gewinnung ermöglicht, so liefern doch die Kalkverseifung in Autoklaven und die Destillation im überhitzten Wasserdampfe die grösste Menge und das reinste Glycerin, während bei der Schwefelsäureverseifung, je nach der Geschicklichkeit, mit welcher sie geleitet wird, ein kleinerer oder grösserer Theil zerstört wird. Man erhält im ersteren Falle 6·5 bis 8 p. C. vom angewandten Fett an Glycerin von 30° B., im letzteren Falle nur gegen 4·5 bis 5 p. C.

Das in den Autoklaven unter Zusatz von Kalk zersetzte Fett liefert beim Abkühlen ein kalkhaltiges Glycerinwasser von 5 bis 6° B., welches ausserdem noch Reste von Fetten oder Kalkseifen gelöst enthält. Man

[1]) J. Pelouze, Compt. rend. XXI, 718; Ann. Chim. Phys. LXIII, 21.
[2]) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] XLI, 216; Lieb. u. Kopp's Jahresber. 1853, 451; auch Chimie organique, fondée sur la synthèse, Paris 1860.

versetzt es mit Schwefelsäure, zerlegt dadurch die Seifen und fällt einen Theil des Kalks als Gyps. Umgekehrt neutralisirt man die aus der Schwefelsäurezerlegung der Fette stammenden, meist unreineren und stärker gefärbten Glycerinwässer mit Kalk oder kohlensaurem Baryt und verdampft hierauf in offenen eisernen Bassins, in denen Dampfröhren liegen, bis zu 20, 25, oder falls das Rohglycerin einen weiten Transport durchzumachen hat, selbst auf 30° B. In diesem Zustande gelangt es zum Raffineur, welcher meist ohne Auswahl alle eintreffenden Posten in ein und dasselbe ausgemauerte Bassin fliessen lässt und somit wohl in allen Fällen von einem Rohglycerin ausgeht, welches durch unzersetzte Fette, Fettsäuren, Farbstoffe, Gyps und andere Mineralstoffe verunreinigt ist. Die Menge der unverbrennlichen Bestandtheile wechselt im Rohglycerin des Handels zwischen 0·3 und 1·3 p. C.

Die weitere Behandlung dieses Rohglycerins ist eine verschiedene, je nachdem raffinirtes oder destillirtes Glycerin gewonnen werden soll. Im ersteren Falle verdünnt man auf etwa 10° B., neutralisirt, falls noch freie Schwefelsäure vorhanden ist, mit Kalk und entfärbt durch Kochen mit gekörnter Knochenkohle, wodurch auch die Fettreste und Kalk wenigstens theilweise fortgenommen werden. Das entfärbte, aber noch sehr verdünnte Glycerin lässt sich in offenen Gefässen nicht auf die übliche Concentration bringen, ohne sich wieder zu färben; man lässt es daher in einen Vacuumkessel überfliessen, in dem es bei Luftabschluss eingekocht wird. Trotzdem ist häufig ein nochmaliges Erhitzen mit Knochenkohle und Filtriren nöthig. Gegenwärtig wendet man wohl allerorten dabei die bekannten Filtrirvorrichtungen der Zuckerraffinerien an, aber noch vor wenigen Jahren veranlasste die grosse Schwierigkeit, alsdann alles Glycerin absolut klar zu erhalten, einzelne Fabriken täglich Hunderte von Papierfiltern zum Filtriren aufzustellen. Statt der Schwefelsäure benutzen manche Fabrikanten Oxalsäure zur Entfernung des Kalks, ein Verfahren, welches nur dann gerechtfertigt erscheint, wenn das Glycerin zur Seifenfabrikation verbraucht werden soll, in anderen Fällen den Nachtheil mit sich bringt, dass ein im Glycerin verbleibender Ueberschuss von Oxalsäure zur Bildung von Formin und Ameisensäure Anlass giebt und dem Glycerin hautreizende Eigenschaften ertheilt [1]). Dynamitfabriken verlangen chlorfreies Glycerin; für ihren Zweck und früher auch für medicinische Anwendungen fällt der Raffineur mit salpetersaurem Silber, darauf vertrauend, dass wohl Niemand die salpetersauren Salze im raffinirten Glycerin suchen werde. Jedenfalls wird dann wieder eine Behandlung mit Schwefelwasserstoff nöthig, was alles nicht sonderlich zur Verbesserung des Glycerins bei-

[1]) Stelzner, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 540; Wagn. Jahresber. 1863, 319. A. Burgemeister, Das Glycerin, Berlin 1871. — Eine Reinigungsmethode mit Hülfe von schwefelsaurer Thonerde und kohlensaurem Kalk liess sich J. Casthelaz, Bull. Soc. chim. [2], 21, 374, patentiren.

trägt. So bildet das raffinirte Glycerin, auch wenn es farblos und geruchlos ist, doch stets einen einigermaassen bedenklichen Handelsartikel. Stelzner hält es für medicinische Zwecke ungeeignet und erkennt es an seinem Verhalten beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure, welche reines Glycerin unverändert lässt [Nitsche [1])], oder doch nur schwach bräunt, ohne Gasentwickelung zu bewirken, während sie mit raffinirtem Glycerin Kohlensäure und Kohlenoxyd entbindet. Augenscheinlich kann nur oxalsäurehaltiges Glycerin in dieser Weise erkannt werden [2]).

Die Destillation des Glycerins behufs seiner Reinigung, wie sie G. F. Wilson und G. Payne [3]) am 8. Februar (4. August) 1855 patentirt wurde, bildet demnach in der That einen epochemachenden Fortschritt in der Glycerinfabrikation. Das gleichzeitig mit fetten Säuren überdestillirte Glycerin ist, so sagen die Patentträger, ebenso wie das nach anderen Methoden gewonnene, unrein; man muss das Glycerin, nachdem es ganz oder fast ganz von den Fettsäuren getrennt ist, für sich bei Luftabschluss mit überhitztem Wasserdampf destilliren, wobei der Dampf auch zum Austreiben der leichter flüchtigen Verunreinigungen dient. Hierzu leitet man durch Glycerin, welches bei möglichst niedriger Temperatur auf 1·15 Vol.-Gew. eingedampft ist, mehrere Stunden einen Dampfstrom von 100 bis 110° mit Hilfe eines durchlöcherten Rohres, bis die übergehenden Producte aufhören, sauer zu reagiren. Man erhitzt dann unter fortdauerndem Einleiten von überhitztem Dampfe das Glycerin auf 170 bis 180° C., jedenfalls nicht über 200° C., wobei es mit dem Dampf übergeht. Es kann nöthigenfalls in gleicher Weise rectificirt werden.

Das Patent lässt einen wichtigen Umstand unerwähnt, welcher der Destillation des Glycerins erst ihren vollen Werth verleiht, nämlich den, dass sich das Glycerin durch fractionirte Abkühlung der Dämpfe in einer für alle Handelszwecke genügenden Vollständigkeit vom gleichzeitig mit übergegangenen Wasser trennen lässt. In der That erhält man bei der Destillation mit überhitztem Dampf nicht eine wässerige Glycerinlösung, sondern indem man die Dämpfe in eine Reihe von Condensatoren leitet, die mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind, im ersteren Condensator wasserfreies Glycerin, in dem folgenden Wasser, welches etwa 3 p. C. Glycerin enthält, und endlich fast glycerinfreies,

[1]) Nitsche, Chemiker von F. A. Sarg's Sohn & Co. in Wien, Ueber das Glycerin, Wien, 1873; Wagn. Jahresber. 1873, 443. [2]) Durch die Behandlung mit Schwefelsäure wird auch etwa vorhandener Zucker erkannt. Palm, Zeitschr. analyt. Chem. 1862, 486. — Anleitungen zur Prüfung von Glycerin geben ferner: Hager, Zeitschr. analyt. Chem. VII, 267; Mason, Chemist and Druggist, April 1873; Wagn. Jahresber. 1873, 447, Champion und Pellet, Bull. Soc. chim. [2] XIX, 493; Wagn. Jahresber. 1873, 446. J. Williams, Ber. chem. Ges. 9, 281, Corresp., beobachtete, dass eine Mischung von Cyanwasserstoffsäure mit reinem Glycerin monatelang ungefärbt blieb, eine solche mit unreinem sich rasch gelb färbte. [3]) Wilson u. Payne, Patentnummer 301.

kaum süss schmeckendes Wasser. Diese wasserhaltigen Flüssigkeiten finden zum Verdünnen des zum Raffiniren bestimmten Glycerins Verwendung. Das destillirte Glycerin ist nicht in allen Fällen völlig farblos und völlig frei von Kalksalzen, daher es namentlich für medicinische Zwecke noch rectificirt wird. Die Destillation liefert endlich erhebliche Mengen eines sehr dunkel gefärbten, dickflüssigen Rückstandes, welcher, wie es scheint, auch Polyglycerine enthält und keine weitere Verwendung zulässt. Das ist eine Schattenseite dieses Verfahrens, welche anzeigt, dass auch andere Reinigungsmethoden noch einige Beachtung beanspruchen dürfen.

Eine solche und zwar sehr vollkommene Reinigungsmethode beruht auf der Krystallisirbarkeit des Glycerins, welche, seit 1867 hier und da zufällig beobachtet [1]), seit 1871 von F. A. Sarg's Sohn & Co. in Wien für diesen Zweck benutzt worden ist [2]). Glycerin krystallisirt nicht, wenn es rasch abgekühlt wird, selbst bei — 40^0 gesteht es zu einer festen gummiartigen Masse ohne Spuren von Krystallisation [3]). Lässt man es dagegen in hinreichend wasserfreiem Zustande längere Zeit bei etwa 0^0 stehen, so bilden sich nach Tagen oder Wochen Krystalle, allerdings zu langsam und unregelmässig, als dass man dieses Verhalten zur fabrikmässigen Reinigung benutzen könnte. Aber eine Spur dieser Krystalle, bei 0 bis + 5^0 in abgekühltes Glycerin eingetragen, giebt den Anstoss zu einer Krystallisation, die regelmässig eintritt, hinreichend rasch fortschreitet und je nach Concentration und Reinheit des Glycerins alles oder einen Theil desselben gestehen macht. Man wendet dabei am besten Blechgefässe an, welche das Ablösen der sehr harten Krystallmassen durch vorsichtiges Erwärmen leicht gestatten. Es folgt ein Zerkleinern, Abschleudern der Krystalle mit der Centrifuge, und Einschmelzen; bei Rohglycerinen ist es nöthig, nochmals zu krystallisiren. Das destillirte Glycerin lässt sich durch Krystallisation von den letzten nur durch den Geschmack erkennbaren Spuren von kratzenden Zersetzungsproducten der Fette befreien [4]).

Die Krystalle gehören nach v. Lang dem rhombischen System an [5]); da sie an der Luft mit äusserster Lebhaftigkeit Wasser anziehen, dabei sich abrunden und endlich schmelzen, so sind die Winkel nicht mit aller Genauigkeit messbar. Sie krachen zwischen den Zähnen, schmelzen bei 22^0 langsam zu flüssigem Glycerin von 1·262 Vol.-Gew.

1) Von W. Crookes, Chem. News 1867, 26, und K. Sarg, Wagn. Jahresber. 1867, 317. 2) Nitsche, a. a. O. 3) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3], XLI, 224. 4) K. Kraut, Patent No. 873 vom 1. April 1871. 5) Es sind Combinationen von P, $\infty P \overline{\infty}$, $P\overline{\infty}$, $P\breve{\infty}$, an denen P mitunter hemiedrisch auftritt. Gemessen wurden: $P\overline{\infty} : \infty P\overline{\infty} = 123^0$; $P\overline{\infty} : P\overline{\infty}$ oben $113\frac{1}{2}^0$; $P\breve{\infty} : P\overline{\infty} = 129^0$; $P : P\breve{\infty} = 154^0$; $P : P\overline{\infty} = 142^0$. Unvollkommen nach $\infty P\breve{\infty}$ spaltbar; die Krystalle meist durch vorherrschend entwickelte Flächen $P\overline{\infty}$ und $\infty P \overline{\infty}$ prismatisch. Die Bestimmung des Krystallsystems wurde durch optische Untersuchung bestätigt. v. Lang, Wien. Akad. Ber. 69 [2], 814.

und krystallisiren beim Abkühlen wieder, so lange noch ein Rest davon vorhanden ist. Haben sie Wasser angezogen, so zerfliessen sie rasch auch bei niedrigeren Temperaturen. — Den Siedepunkt des Glycerins bestimmten Mendelejeff[1]), später Oppenheim u. Salzmann zu 290^0, aber schon bei 100^0 und selbst bei darunter liegenden Temperaturen verdampft das Glycerin in sehr merkbarer Menge, wie Heintz[2]), Berthelot und Andere beobachteten. Im wasserfreien Zustande, bei 1·26 specif. Gew., fängt es bei 150^0 Feuer und brennt mit ruhiger blauer, nicht leuchtender Flamme, ohne Geruch und ohne Rückstand zu lassen; auch wasserhaltiges Glycerin kann mit Hilfe eines Dochtes verbrannt werden und verbreitet selbst beim Auslöschen keinen Geruch[3]).

Seit das Glycerin als dreiatomiger Alkohol erkannt ist, lässt sich eine fast unendlich grosse Zahl von Verbindungen als existenzfähig voraussehen, welche ihren Ausgangspunkt im Glycerin finden. Schon die Zahl der Glyceride[4]) im engeren Sinne, der ätherartigen Verbindungen des Glycerins mit 1, 2 oder 3 Atomen derselben oder verschiedener Säuren ergiebt sich bei Annahme von 1000 Säuren zu etwa 167 Millionen. Hierzu kommen noch die durch Wasseraustritt erzeugten Glycidverbindungen[5]), die Polyglycerine[6]), die durch Uebergang des dreiatomigen Radicals C_3H_5 in das einatomige Allyl[7]) entstehenden, und endlich alle die Verbindungen, welche durch weiteres Zerfallen des Glycerinradicals erzeugt werden können. Sie alle würden sich aus dem überreichlich zur Verfügung stehenden Material darstellen lassen, wüsste die Technik irgend eine nutzbare Anwendung von ihnen zu machen. Aber abgesehen von Laboratoriumszwecken dient nur in einem einzigen Falle, bei Darstellung von Nitroglycerin, das Glycerin als Ausgangspunkt anderer chemischen Verbindungen. In einem zweiten Falle, bei Darstellung von Senföl aus Allylverbindungen[8]), indirect aus Glycerin, ist man anscheinend nicht über das Versuchsstadium hinausgelangt. Alle die so überaus zahlreichen Anwendungen des Glycerins sind durch seine physikalischen oder, wenn man will, physiologischen Eigenschaften bedingt.

[1]) Mendelejeff, Ann. Chem. Pharm. CXIV, 167. — A. Oppenheim u. M. Salzmann, Ber. chem. Ges. VII, 1622. — Siehe über Eigenschaften des Glycerins auch A. Henninger, Bull. Soc. chim. [2] XXIII, 434; Th. Bolas, Chem. Soc. Journ. [2] IX, 84; Lieb. u. Kopp's Jahresber. 1871, 398. [2]) Heintz, Pogg. Ann. XCIII, 431; Lieb. u. Kopp's Jahresber. 1854, 448. — Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] XLI, 224. — Pohl u. König, Untersuch. österr. Weine, Wien 1864, 85; Wagn. Jahresber. 1868, 343, suchten den Grad der Verdampfbarkeit zu ermitteln, Wagner bemerkt dazu, dass diese Verhältnisse beim Trocknen von Weinextracten Beachtung erfordern. [3]) R. Godeffroy, Ber. chem. Ges. VII, 1566. [4]) Berthelot, Chim. organ. fondée sur la synthèse, Paris 1860; auch Ann. Chim. Phys. [3] XLI, 271. [5]) Reboul, Ann. Chim. Phys. [3] LX, 40. [6]) Lourenço, das. [3] LXVII, 299. [7]) Cahours u. Hofmann, Compt. rend. XLII, 217; Ann. Chem. Pharm. CII, 285. [8]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. XCV, 128. — Berthelot u. de Luca, Ann. Chim. Phys. [3] XLIV, 495.

Das Glycerin ist zunächst ein Genussmittel, verdaulich, im Geschmack nicht vom Rohrzucker zu unterscheiden, vor diesem aber als nicht gährungsfähiger, nicht austrocknender und unter gewöhnlichen Umständen nicht krystallisirender Zucker für viele Zwecke durch die genannten Eigenschaften bevorzugt. Jedem Bedenken, ob eine solche Verwendung des Glycerins zulässig sei, tritt die Erfahrung Pasteur's [1]) entgegen, dass Glycerin ein constantes Product der Weingährung des Zuckers und somit ein Bestandtheil der geistigen Getränke ist. Wenn wir im Wein und Bier (ob auch im Brod, z. B. im Pumpernickel?), auch bei althergebrachter Darstellungsweise dieser Getränke, regelmässig Glycerin geniessen, so schwindet ein grosser Theil der Bedenken, welche gegen einen weiteren Zusatz von Glycerin zu diesen Flüssigkeiten geltend gemacht werden können, und die Zunge wird der alleinige Richter. In der That findet ein erheblicher Theil des Glycerins in offener oder versteckter Weise seinen Weg in die Keller der Bierbrauer und Weinhändler, welche dem Glycerin nachrühmen, es bilde den einzigen Zusatz, mit welchem man den Wein selbst auf der Flasche noch zu verbessern vermöge und welcher beim Bier ausserdem die Haltbarkeit erhöhe [2]). Noch weniger kann die Anwendung von Glycerin in der Liqueur- und Limonadenfabrikation, als Zusatz zum Branntwein, Essig und Senf Anstoss erregen und findet vielfach statt [3]). Dagegen scheint der Vorschlag, die Milch anstatt mit Zucker unter Zusatz von Glycerin einzudicken [4]), vorläufig unbeachtet geblieben zu sein, obgleich eine condensirte Glycerinmilch durch leichtere Handhabung und Vertheilung bei übrigens guten Eigenschaften Vortheile vor der mit Zucker abgedampften haben würde. Manche Früchte, z. B. die Kronsbeeren, lassen sich mit Glycerin zu Conserven einkochen, welche noch leichter als Zuckerconserven gallertartig gestehen, von diesen durch den Geschmack nicht unterschieden werden und ihnen gegenüber den Vorzug grösster Haltbarkeit haben [5]). Andere Früchte werden im Glycerin hart und ungeniessbar, vielleicht weil das so überaus hygroskopische Glycerin ihnen das Wasser zu vollständig entzieht. Diese Beobachtungen könnten den Aerzten nützlich werden, welche den Diabetikern Glycerin verordnen und ihren Kranken das Einnehmen grosser Dosen Glycerin erleichtern.

Andere Eigenschaften, besonders die Fähigkeit, selbst in dünnen

[1]) Pasteur, Compt rend. XLVI, 857; Ann. Chem. Pharm. CVI, 338. — [2]) Der Zusatz von Glycerin zu Wein- und zu Fruchtessenzen scheint zuerst von Kletzinsky, Dingl. pol. J. CLXXI, 370; Wagn. Jahresber. 1864, 441, empfohlen zu sein. Siehe über diese Anwendung auch Wagn. Jahresber. 1868, 523; über die zu Bier Fleck, Dingl. pol. J. CLXLVI, 487; Wagn. Jahresber. 1870, 462. [3]) Circular der Glycerinraffinerie Eisenbüttel, Deutsche Industriezeitung 1873, 217; Wagn. Jahresber. 1873, 444. [4]) Wanklyn, Patent vom 10. Juli 1871, No. 1801; Bull. Soc. chim. [2] XVII, 192. [5]) Siehe auch Rief, Polyt. Centr. 1873, 1311.

Schichten damit bestrichene Gegenstände gegen die Luft abzuschliessen und somit gegen Oxydation zu schützen [1]), das Austrocknen und Brüchigwerden anderer zu verhindern [2]), die Reibung auf einander gleitender Metalltheile zu vermindern, bedingen zahlreiche pharmaceutische, hauswirthschaftliche und technische Anwendungen [3]) und machen das Glycerin für gewisse Zwecke zu einem Ersatzmittel für die Fette. Lange entfernte der Seifensieder beim Aussalzen mit dem überschüssig angewandten Alkali auch das Glycerin seines Seifenleimes, die moderne Kosmetik incorporirt das abgeschiedene und gereinigte Glycerin aufs Neue der Seife [4]) und anderen der Toilette dienenden Präparaten und erzeugt damit Producte, welche der Haut Weiche und Geschmeidigkeit verleihen. Scherzer [5]) bezeichnet die Erfolge, welche die Mitglieder der österreichisch-ostasiatischen Expedition durch den Gebrauch von Glycerin oder Glycerinseife als Palliativ und Heilmittel gegen tropische Hautentzündungen erzielten, als wahrhaft erstaunenswerth. — Ein Zusatz dieses hygroskopischen Körpers verhindert das Austrocknen von Stempelfarben, Dinten und Wichsen, von Schnupf- und Kautaback, von Modellirthon ebenso wie das von vegetabilischen und thierischen Fasern bei ihrer Verarbeitung oder von mikroskopischen Präparaten beim Aufbewahren [6]).

Als ein mit Wasser mischbares [7]) conservirendes Lösungsmittel für sehr zahlreiche und verschiedenartige Verbindungen verdient das Glycerin alle Beachtung. Man hat es vorgeschlagen zum Extrahiren von

[1]) z. B. Buchdruckerlettern, wie Wagner, Handbuch der Technologie, Leipzig 1857, I, 266, vorschlägt. [2]) z. B. des Papiers, J. Brown, Polyt. Centralbl. 1859, 73, der Holzgefässe, J. Fuchs, Dingl. pol. J. CLXXXIV, 541, der Pillenmassen, Donde, Arch. Pharm [3] 5, 82. [3]) Ueber Anwendungen des Glycerins im Allgemeinen s. Wilson, Dingl. pol. J. CXXXXIX, 320; Wagn. Jahresber. 1858, 551, Wurz, das. 1858, 551, Kletzinsky, Nitsche a. a. O., Circular der Glycerinraffin. Eisenbüttel, a. a. O. [4]) Vorschriften zur Darstellung von Glycerinseife gaben Heeren, Dingl. pol. J. CLXXX, 481, Payen, Bull. Soc. chim. [2] IX, 253; Polyt. Notizbl. 1868, 308. [5]) In einem an F. A. Sarg's Sohn & Co. gerichteten Briefe. [6]) Für Anwendung von Glycerin in der Weberei erhielt Mandet den Prix Monthyon, Rapports du jury internat. Paris 1862, II, 201. Freppel wendet ein Gemisch von Glycerin und Stärke zum Schlichten und Stärken an, über dessen Vorzüge Dollfus, Bull. Soc. de Mulhouse 1859, 251; Wagn. Jahresber. 1859, 537, und Duchesne, Bull. Soc. d'Encourag. 1860, 649; Wagn. Jahresber. 1860, 514, berichten. — L. Henry, Lond. Journ. of arts 1859, 94; Wagn. Jahresber. 1859, 540, bereitet Glycerin-Copirdinte. — Tyndall, Magdeb. Zeit. vom 24. Jan. 1875, benutzt mit Glycerin getränkte Kohle und Watte zu Masken, die das Athmen im Rauch eine halbe Stunde ermöglichen. [7]) Das Volumgewicht wasserhaltigen Glycerins von verschiedenem Gehalt bestimmten Fabian, Dingl. pol. J. CLV, 345, Metz, das. CLXXXXVII, 460, Schweikert das. CCX, 318, Champion u. Pellet das. CCXI, 399. — Vogel gab eine Formel, um aus dem Volumgewicht des Glycerins seinen Wassergehalt zu berechnen, die Fr. Plate verbesserte. S. Wagn. Jahresber. 1868, 341.

leicht veränderlichen Riechstoffen und Farbstoffen (Malven, Veilchen)[1]), zur Darstellung von pharmaceutischen Extracten[2]), von haltbarem Albumin[3]) und Pepsin, zur Herstellung einer alkalischen Kupferoxydlösung[4]), welche vor der mit Hilfe von Weinsäure bereiteten Vorzüge besitzt, sowie zum Auflösen von Anilinfarben und arabischem Gummi. Anatomische Präparate lassen sich nach Koller und Jegel[5]) in Glycerin, mit oder ohne Zusatz von Carbolsäure, unverändert aufbewahren. Lässt man Leim mit Wasser aufquellen, vermischt mit dem gleichen Gewicht Glycerin von 28^0 B. und erhitzt, so lange Wasser entweicht, so wird eine zur Darstellung biegsamer Formen und zu Buchdruckerwalzen geeignete Masse erhalten[6]). Endlich benutzt man wässeriges Glycerin von 1·13 Vol.-Gew. zum Füllen von Gasuhren, um sowohl zu rasches Verdunsten wie Gefrieren zu verhindern[7]).

Wird es erforderlich sein, für die genannten und zahlreiche andere minder wichtige Anwendungen des Glycerins nach neuen Quellen für dasselbe zu suchen? Wir glauben kaum, denn die Massen Rohglycerin, welche die Stearinfabrikation liefert, sind überaus gross, und trotz aller Anwendungen, namentlich auch des ausgedehnten Verbrauches an Nitroglycerin, zeigen die Preislisten eher ein Sinken als ein Steigen der Preise. Der Gesammtverbrauch entzieht sich jeder Schätzung, erwähnt mag jedoch werden, dass einzelne norddeutsche Fabriken ihre Jahresproduction auf 10 000, 15 000 und selbst auf 30 000 Ctr. angeben und dass 1872 in Belgien 9000, in Holland 7200 Ctr. Glycerin von 25^0 B. producirt, diese meistens nach Frankreich ausgeführt wurden. Steigt der Verkaufswerth des Glycerins, so wird sich auch die Production naturgemäss dadurch vergrössern, dass ein immer grösserer Bruchtheil der Fette, welche zur Seifenfabrikation dienen, seinen Weg durch die Autoklaven der Stearinfabriken hindurchnimmt, um dort in Stearin, Glycerin und Oleïn zerlegt zu werden. Dieses Verfahren erscheint rationeller als die Benutzung der Neutralfette in der Seifenfabrikation und die Wiedergewinnung von Glycerin aus den Unterlaugen, wie sie von Reynolds[8]) und Anderen vorgeschlagen ist. Noch weniger Aussicht dürfte vorhan-

[1]) Burgemeister, a. a. O. — Stévenin, Arch. Pharm. [3] VII, 369. [2]) Munroe Bond, Arch. Pharm. (3) V, 83. [3]) Gros-Renaud, Dingl. pol. J. CLIV, 314; Wagn. Jahresber. 1859, 608. [4]) J. Löwe, Zeitschr. analyt. Chem. IX, 20; X, 452. Schon A. Vogel, Schweigger's Journ. für Chem. XIII, 167; Gmelin's Handb. 4. Aufl. V, 177, kannte die Eigenschaft des Glycerins, die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien zu verhindern. [5]) Koller, Elsner's Mittheilungen 1871, XIX, 6. — Jegel, Das. 1873, XXI, 7. [6]) Lallement, Dingl. pol. J. CXXXXIII, 380; Wagn. Jahresber. 1857, 423. [7]) Nach Fabian, a. a. O., gefriert Glycerin von 1·105 Vol.-Gew. bei — 17·5^0, von 1·117 bei — 26^0, von 1·27 bei — 32·5^0. Ueber diesen Gegenstand berichtet auch W. Reissig, Journ. für Gasbeleuchtung 1862, 14; Wagn. Jahresber. 1862, 711. [8]) H. Reynolds, Patent vom 10. Juni 1858, No. 1322; Wagn. Jahresber. 1869, 607. — W. E. Newton, 1870, Patent No. 1783.

den sein, dass der Gedanke, das Glycerin aus den Rückständen des Weines, der zur Branntweinfabrikation der Destillation unterworfen wurde, zu isoliren [1]), technische Bedeutung gewinnt.

Krystallisirtes Glycerin ist im vergangenen Winter an verschiedenen Orten beobachtet und haben A. Henninger [2]), Armstrong und Andere darüber berichtet. Nach Henninger erfolgt die Krystallisation beim Einlegen von Krystallen sehr langsam, so dass bei einigen hundert Gramm Stunden erforderlich sind. Das ist ganz richtig, aber bei einigen hundert Centnern sind auch nur einige Tage zur Krystallisation erforderlich, falls die geeigneten Bedingungen vorhanden sind. In Sarg's Fabrik in Liesing bei Wien wurden im Winter 1871 500 Centner Glycerin durch Krystallisation gereinigt.

Henninger giebt den Schmelzpunkt der Glycerinkrystalle zu 17 bis 18^0, Armstrong zu 15·5^0, Darmstädter zu 10^0 an. Ausser der oben, S. 507, wiedergegebenen Angabe von Nitsche, nämlich 22^0, liegt dann noch eine Bestimmung von K. Sarg aus dem Jahre 1867 vor, die 20^0 ergab. Ich kann diese Angaben noch durch zwei andere vermehren. Im Februar 1871 zeigten mir Glycerinkrystalle, die mit einer durch Dampfkraft bewegten Centrifuge abgeschleudert waren und deren Analyse 39·05 p. C. C, 8·80 H (Rechn. 39·13; 8·70) ergaben, 22 bis 22·6^0 Schmelzpunkt. Dagegen schmolzen mit der Handcentrifuge im Sommer abgeschleuderte Krystalle bei 18 bis 19^0. Diese Bestimmungen können allerdings zu hoch ausgefallen sein, da eine Ausgleichung der Wärme durch Strömung in dem sehr dickflüssigen halbgeschmolzenen Glycerin nur sehr langsam erfolgt. Berücksichtigt man indess, dass Glycerin ein sehr hygroskopischer Körper ist, dass sehr kleine Mengen Wasser sehr viel Glycerin lösen, und endlich, dass Glycerin, indem es schmilzt oder sich auflöst, sehr viel Wärme absorbirt, so erhellt, dass eine wahre Kältemischung entstehen muss, indem die wasserhaltige Schicht, welche die an der Luft abgeschleuderten oder gar nur abgepressten Krystalle bekleidet, lösend auf das darunter liegende feste Glycerin einwirkt. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass sämmtliche Angaben der Schmelzpunkt des Glycerins zu niedrig angeben.

Erst nach Abfassung dieses Berichtes, zu einer Zeit, als das Manuscript nicht mehr in meinen Händen war, sind mir von Freundeshand Nachrichten und Erläuterungen zugegangen, die auch als Nachtrag wohl noch das Interesse der Leser beanspruchen dürfen.

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. CLIII, 43. [2]) A. Henninger, Bull. soc. chim. [2], XXIII, 434.

Den Bemühungen des Herrn Dr. S. Hoogewerff in Rotterdam verdanke ich eingehende Nachrichten über die Stearinfabrikation Hollands, gegeben von den Directoren der Fabriken in Gouda und Schiedam, den Herren van Iterson und Jacobson. Sie haben schon deshalb ein besonderes Interesse, weil Holland nur einen kleineren Theil des im Lande producirten Stearins selbst verbraucht, mit dem grösseren Theile dagegen der einheimischen Industrie der benachbarten Länder erfolgreich Concurrenz macht. Die drei holländischen Fabriken in Amsterdam, Gouda und Schiedam verarbeiten im Jahre mehr als 20 Mill. Kg Palmöl und Talg. Sie haben schon seit Mitte der funfziger Jahre die Kalkverseifung aufgegeben und zerlegen sämmtlich das Fett mit Hilfe von Schwefelsäure und durch darauffolgende Destillation. Schiedam, welches mit 260 Arbeitern 5 Mill. Kg Rohproduct, zu 50 bis 60 p. C. aus Palmöl, 40 bis 50 p. C. aus Talg bestehend, verarbeitet, erzielt eine Ausbeute von 64·6 p. C. festen Fettsäuren, 28·1 Oleïn, 4·9 Rohglycerin und 5 p. C. Nebenproducten, die zur Gasbereitung nach England gehen. Gouda mit 474 internen, 50 externen Arbeitern verarbeitet 7·3 Mill. Kg Rohproduct, 40 p. C. Talg, 60 Palmöl haltend. Hier wechselte die Ausbeute an Kerzenmaterial von 56·4 bis 61·1, die an Oleïn von 31 bis 36·9 p. C., Glycerin von 25° B. wurde zu 4·75 p. C. gewonnen. Die Fabrik Gouda, in günstigster Lage den Bezugs- und Absatzorten gegenüber, erzielt unter der ausgezeichneten Leitung des Herrn van Iterson hohe Erträge und liefert Producte von bewunderungswürdiger Schönheit.

In England zerlegt nur noch eine, nach englischen Verhältnissen eine kleine Stearinfabrik, die von J. C. und J. Field, das Fett mit Kalk. Die übrigen Fabriken verseifen mit Schwefelsäure und destilliren. Und zwar werden gegenwärtig nur noch 2 bis $3^1/_2$ p. C. Schwefelsäure von 66° B. angewandt; die Temperatur wird auf 150° gesteigert, nach einigen Minuten Einwirkens wird durch kochendes Wasser zersetzt und endlich destillirt. Da ausser Palmöl auch Waschfette, d. h. die aus Seife, welche zum Waschen von Wolle diente, wiedergewonnenen Fettsäuren, ferner Abfälle von Baumwollsamenölraffinerien angewandt werden, so geben diese Verhältnisse keinen Anhalt für die Menge Schwefelsäure, die zur Zersetzung unveränderten Neutralfettes erforderlich sein würde. Das Hauptproduct der englischen Fabriken sind „composite candles“, das heisst Kerzen, deren Schmelzpunkt bei etwa 42 bis 45° liegt und die weit eher Talglichtern als den Stearinkerzen des Continents ähneln. Eine solche Pennykerze, die mir aus England zugeschickt wurde, hielt mehr als 30 p. C. Oelsäure. Wenn nun die Ausbeute an Material für diese Kerzen selbst 60 p. C. (vergl. d. Ber. II, 498) beträgt, so beweist das offenbar nichts für Neubildung fester Fettsäuren durch die Fabrikationsmethode, es beweist noch nicht einmal, dass die vorhandenen festen Fettsäuren ohne Verlust gewonnen wurden. Indess

ist die Frage, ob durch Versäuerung oder durch Destillation von Oleïn feste Fettsäuren aus der Oelsäure erzeugt werden, die ich oben noch zweifelhaft lassen musste, inzwischen durch einen Versuch des Herrn Fr. Bornemann entschieden worden.

Bornemann befreite Destillationsoleïn durch starke Abkühlung und Filtriren bei ganz niedriger Temperatur möglichst von allen festen Fettsäuren und unterwarf es hierauf der Destillation im überhitzten Wasserdampfe. Das Destillat zeigte bei der zuvor angewandten Temperatur allerdings eine Ausscheidung feiner Nadeln, doch in so kleiner Menge, dass die Neubildung fester Fettsäuren dadurch kaum als erwiesen betrachtet werden konnte, und jedenfalls als bedeutungslos für die Fabrikation zu erachten ist. Andererseits wurde dasselbe Destillationsoleïn mit Schwefelsäure versäuert und durch anhaltendes Kochen mit Wasser von der Schwefelsäure befreit. Es erstarrte jetzt bei Zimmertemperatur vollständig und bildete, nachdem es durch Destillation gereinigt war, eine harte weisse Masse von 27·5^0 Schmelzpunkt, 22·5^0 Erstarrungspunkt. Es werden also in der That durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure feste Fettsäuren gebildet und es darf als Aufgabe der Stearinfabrikation bezeichnet werden, die Bedingung dieser Umwandlung und die Natur der erzeugten Producte festzustellen.

Auszeichnungen für Producte der Industrie der Fettkörper auf der Wiener Weltausstellung 1873.

Fortschrittsmedaille.

	Belgien.	
DES CRESSONNIÈRES VEUVE & FILS	*Molenbeek-Saint-Jean (bei Brüssel)* [50]	Seifen.
HAECHT, EM. & CO.	*Molenbeek Saint-Jean (bei Brüssel)* [550 Add. Ausst.]	Fettextracte aus Samen.
	Dänemark.	
HOLMBLAD, L. P.	*Kopenhagen* [26]	Stearinkerzen.
	Deutsches Reich.	
HEINS & ASBECK	*Harburg a. d. Elbe (Hannover, Preussen)* [146]	Oele, erste Benutzung der Palmnusskerne.
	Frankreich.	
BEYER, FRÈRES	*Paris* [190 u. Gr. XIII 44]	Construction und Verwendung von Maschinen zur Seifenfabrikation.
GALABRUN, P., FRÈRES	*Paris* [198 u. Gr. XIII 85]	Verbesserte Maschinen zur Stearinkerzenfabrikation.
MONTALAND, CH. & CO.	*Lyon* [87]	Kerzen und Seife, neue Einrichtungen.
SOUFFRICE & CO.	*St.-Denis (Seine)* [93]	Verwerthung von Abfällen zur Fabrikation von Stearinkerzen und Schmiermitteln.
	Grossbritannien.	
COMPANY: PRICE'S PATENT-CANDLE-C. (LIMITED)	*London* [45]	Kerzen, Seife, Glycerin, Paraffin.
	Italien.	
CONTI, E. E FIGLI	*Livorno* [144]	Seife.
GIANOLI FRATELLI	*Mailand* [136]	Seife.
LANZA FRATELLI	*Turin* [154]	Stearinkerzen, Seife.
ONETO, FRANCESCO	*San Pier d'Arena (Genua)* [130]	Seife.
	Niederlande.	
SANDERS & CO.	*Leyden* [16]	Seife, Einführung neuer Fabrikationsmethoden.

Oesterreich.

CHIOZZA, C. L. & SOHN	*Triest (Küstenland)*	[210]	Seife, Einführung neuer Verbesserungen.
FISCHER, F.	*Wien*	[215]	Seife, Einführung der neuesten Erfindungen.
HIMMELBAUER, ANTON & CO.	*Stockerau bei Wien*	[222]	Stearin- u. Compositionskerzen, Paraffin, Petroleum, Parfumerien.
SARG'S, F. A., SOHN & CO.: MILLY-KERZEN-, SEIFEN- U. GLYCERIN-FABRIK	*Liesing bei Wien*	[231]	Stearin- und Glycerin, Erzeugung krystallisirten Glycerins.

Rumänien.

SOCIÉTÉ DE STEARINERIE ET SAVONNERIE ROUMAINE	*Galatz*	[37]	Kerzen und Seife. Einführung verbesserter Apparate.

Russland.

WORONZOFF, SIMON, FÜRST	*Yalta (Gouv. Taurien)*	[36]	Olivenöl.

Schweden.

TECHNISCHE F. ZU LILJEHOLMEN	*Liljeholmen (bei Stockholm*	[292]	Stearin, Oleïn, Glycerin, Einführung verbesserter Apparate.

Schweiz.

STEINFELS, FRIEDRICH	*Zürich*	[57]	Seife, Einführung eines neuen Erzeugungsverfahrens.

Türkei.

SAMY BEY	*Creta*	[14 u. 15]	Seife.

Ungarn.

ERSTE UNGARISCHE STEARINKERZEN- UND SEIFEN-FABRIK „FLORA“	*Buda-Pest*	[51]	Stearin und Seifen.

Verdienstmedaille.

Belgien.

DUBOIS, NICOLAS	*Dampremy La Planche bei Charleroi.*	[51]	Toiletteseifen.
GOOSSENS & VOETS	*Wavre (Brabant)*	[52]	Haushaltungsseifen.

Brasilien.

BRASIL, ANTONIO DIAS	*Rio de Janeiro*	[54]	Talgkerzen und Seife.
ESPINHEIRO, FRÈRES	*Bahia*	[55]	Seife.
OLIVEIRA, A. GASPAR DE	*Bahia*	[58]	Seife.
VORCONACTOS, A. J.	*Pernambuco*		Seife.

Dänemark.

Clausen, H. A.	*Kopenhagen* [24]	Thran aus Island.
Fredens-Mölle's Fabrik.	*Kopenhagen* [25]	Schwefelsäure, Oele, Seifen, Superphosphat und Rohmaterialien.
Grönländischer Handel, Kön.	*Kopenhagen* [28]	Grönländischer Thran.

Deutsches Reich.

Actiengesellschaft: Badische Stearinkerzenfabriks A.-G.	*Mannheim* (*Baden*) [177]	Kerzen und Glycerin.
Actien-Commandit-Gesellschaft: Grosse Amtsmühle	*Braunsberg* (*Ostpreussen*, *Preussen*) [135]	Oele und Oelkuchen.
Actiengesellschaft: Pommerensdorfer Seifen- und Chemikalienfabriks A.-G.	*Stettin* (*Pommern*, *Preussen*) [175]	Seifen und Kerzen.
Actiengesellschaft: Vereinigte Breslauer Oelfabriks-A.-G.	*Breslau* (*Schlesien*, *Preussen*) [136]	Oele und Oelkuchen.
Birk, Conrad	*Wiesbaden* (*Nassau*, *Preussen*) [171]	Seife.
Cuntze, E.	*Cöln* (*Rheinprovinz*, *Preussen*) [150]	Fette Oele.
Ebeling, H. F.	*Stade* (*Hannover*, *Preussen*) [167]	Seife.
Graeger, A. & Co.	*Mühlhausen* (*Sachsen*, *Preussen*) [174]	Seife und Kerzen.
Gruner, Friedrich	*Esslingen* (*Württemberg*) [184]	Seifen.
Gutsche & Co.	*Freie Stadt Hamburg.* [161]	Maschinenöl.
Hansen, P. N.	*Flensburg* (*Schleswig-Holstein*, *Preussen*) [141]	Oele und Oelkuchen.
Heiser, Carl	*Wiesbaden* (*Nassau*, *Preussen*) [172]	Seife und Kerzen.
Herz, S.	*Berlin* (*Brandenburg*, *Preussen*) [134]	Oele und Oelkuchen.
Juergensen, D. sen. Nachfolger	*Flensburg* (*Schleswig-Holstein*, *Preussen*) [143]	Seife.
Juergensen, N., Krog & Co.	*Flensburg* (*Schleswig-Holstein*, *Preussen*) [142]	Palmöl und Palmkuchen.
Künzelmann, Ludwig	*Dresden* (*Sachsen*) [183]	Seife.
Oettinger, Hch. & Söhne	*Mannheim* (*Baden*) [186]	Seife.
Oppenheimer, Julius	*Sprottau* (*Westfalen*, *Preussen*) [138]	Oele und Oelkuchen.
Sautter, Carl Friedrich	*Söflingen* (*Württemberg*) [149]	Uhröle.
Schümann, A. C. Fernau Nachfolger	*Freie Stadt Hamburg* [189]	Maschinenöl und Seife.

Sievers, Th.	*Kiel (Schleswig-Holstein, Preussen)*	[139]	Oele und Oelkuchen.
Wolff, Johann Georg	*Gross-Gerau (Hessen)*	[145]	Fette Oele.
Wolff & Sohn	*Carlsruhe (Baden)*		Toiletteseifen.
Wünschmann, Reinh.	*Leipzig (Sachsen)*	[503, Gr. XIII Sp.]	Kerzengiessmaschinen.
Zeller & Gmelin	*Eislingen (Württemberg)*	[159]	Schmieröl.

Frankreich.

Bock, H. & Defrey	*Paris*	[81]	Seife.
Delettrez, Adolphe	*Paris*	[109]	Seife.
Dervieux, J. & Co.	*Vienne (Isère)*	[195]	Presssäcke.
Laurencin, A.	*Marseille*	[86]	Seife.
Mossy & Bastard	*Paris*	[117]	Oele.
Vénéque, Louis Sebastien	*Ivry (Seine)*	[95]	Stearinkerzen.

Französische Colonien.

Algier.

Boissier	*Ruisseau (Kouba, Algier)*	[3874 u. 3898 Sp]	Olivenöl.
Bruyas & Villard	*Constantine (Algier)*		Olivenöl.
Du Pré de Saint Maur	*Arbal (Algier)*	[3822 Sp.]	Olivenöl.
Hardy, Ludwig August	*Kouba (Algier)*	[3879 Sp.]	Olivenöl.
Mercurin	*Chiragas (Algier)*	[230]	Olivenöl.
Teule, Léon	*Soumah (Algier)*	[3894 Sp.]	Olivenöl.

West-Indien.

Riche (maison)	*St. Pierre (Martinique)*	[4425 Sp.]	Einführung der Thranfabrikation.

Griechenland.

Merkatis	*Zante*	[109]	Seife.

Grossbritannien.

Matthews, J. & Co.	*Liverpool*	[740]	Oele.
Pols, J. A.	*London*	[44]	Samenöl und Tischöl.

Indien.

Deschambaux & Co.	*Pondichery*	[290, Gr. II]	Cocosöl u. Illoupé-Samen.

Oceanien.

Amiot	*Papeïti*	[4593 u. 4598]	Cocosöl.

Italien.

Calabria, Stefano	*Monpiano (Brescia)*	[166]	Ricinusöl.
Gardani, Pietro	*Venedig*	[137]	Seife.
Genevois, Felice e figli	*Neapel*	[151]	Seife.
Meyer, Isidoro	*San-Pier-d'Arena (Genua)*	[129]	Seife.
Milani, Pasquale e Paolo	*Mailand*	[134]	Seife.
Tintoria Comense (cooperata da Giuseppe Frontini)	*Como*	[133]	Industrieseife und regenerirte Seife.

Niederlande.

Hartogh, L. A. H.	*Amsterdam*	[5]	Oelextracte.
Jongh, de & Schuyten	*Dortrecht*	[8]	Oele.
Stearinkerzen-Fabrik „Apollo"	*Schiedam*	[13]	Stearinkerzen, Oleïn, Glycerin.

Nordamerika. (Vereinigte Staaten.)

Bienville Oil Works	*New-Orleans (Louisiana)*	[92]	Baumwollsamenöl.
Colgate & Co.	*New-York*	[84]	Toiletteseifen.
Company: Eclipse Lubricating Oil-C.	*New-York*	[91]	Natürliche Schmieröle.
Proctor & Gamble	*Cincinnati (Ohio)*	[85]	Seife und Kerzen.

Oesterreich.

Calderara & Bankmann	*Wien*	[90]	Toiletteseifen.
Diedeck, A. C. Sohn	*Wien*	[99]	Toilettenseife.
Fillén, Joseph	*Carolinenthal bei Prag (Böhmen)*	[270]	Harzproducte, Schmieröle etc.
Gesellschaft: Oel-industrie-G.	*Wien*	[233]	Oele und Oelkuchen.
Hofmann, Johann	*Graz (Steyermark)*	[223]	Stearinkerzen und Seifen.
Kielhauser, Heinr.	*Graz (Steyermark)*	[224]	Seifen und Parfümerien.
Lewicki, H. & J. Gamrith	*Wien*	[405]	Putzseife.
Moravia, Giuseppe	*Triest (Küstenland)*	[286]	Wagenschmiere, Maschinenöl, Petroleum.
Perl, Jacob	*Wien*	[234]	Seifen.
Pollitzer, August	*Triest (Küstenland)*	[237]	Seifen.
Salvetti & Co.	*Pirano (Küstenland)*	[243]	Oele und Seifen.
Schick, Carl	*Rudolphsheim bei Wien*	[430]	Knochenöl.
Semmler, F. & H. Frenzl	*Brünn (Mähren)*	[249]	Stearinkerzen u. Seifen.
Tschelnitz, S.	*Breitensee b. Wien*	[296]	Schmieröle, Wagenfette, Pech etc.
Uiblein, F. & Sohn	*Wien*	[255]	Stearinkerzen u. Seifen.

WEINEK, IG.	*Stockerau* (*Nieder-Osterreich*)	[259]	Seifen.

Rumänien.

ASSAN, GEORGE	*Bukarest*	[35, Gr. II]	Reps- und Leinöl.

Russland.

BOTTE, ROBERT	*Albrechtow* (*Gouv. Minsk*)	[53]	Stearin u. Wachskerzen.
GESELLSCHAFT: MURAJEWNA'SCHE KOHLENGRUBEN-G.	*Gouv. Rjasan*	[57]	Maschinenöl u. Kerosin.
HOCH, JOH. D. & SOHN	*Warschau*	[83]	Stearinkerzen.
KAISER, BASILIUS & CARL HOYER	*Moskau*	[29]	Seifen.
KOBYSEFF, MICHAEL	*St. Petersburg*	[22]	Seife und Leim.
LINDE, THEODOR	*St. Petersburg*	[23]	Seifen.
LITIAGIN, JOHANN J.	*Berdiansk* (*Taurien*)	[37]	Talg und Kerzen.
PALLISEN, HANS.	*St. Petersburg*	[24]	Einführung der Gewinnung von Leberthran.
PETROFF, PETER A.	*Jelez* (*Gouv. Orel*)	[32]	Seife und Stearinkerzen.
PROCHOROFF, AMBROS.	*Belew* (*Gouv. Tula*)	[33]	Talg.
SCHMIDT, CARL CHRISTIAN	*Riga*	[52]	Oele und Oelkuchen.
SCHUKOFF, ALEXIS	*St. Petersburg*	[19]	Seifen.
THALHEIM, GEORG	*Riga* (*Gouv. Liefland*)	[50]	Harze u. Wagenschmiere.

Schweden.

ACTIENGESELLSCHAFT DER TROLLHÄTTA OELMÜHLE	*Göteborg*	[291]	Leinsamenöl.

Schweiz.

AMBLET & PONCET	*Genf*	[58]	Schmieröl für Uhren.

Spanien.

FORTIS	*Madrid*	[76 Sp.]	Mandelöl.
FORTUNY, HERMANOS	*Barcelona*	[20]	Mandelöl.
GIMENEZ, HERMANOS	*Mora*	[52]	Seife.
GONZALEZ, AGUDO L.	*Valladolid*	[54]	Seife.
RUEDAS, LORENZO Y PEDRASA	*Toledo*	[51]	Seife.
SAEZ, J. B. MARTINEZ	*Malaga*	[106]	Kerzen und Seife.
TIRADO, A.	*Madrid*	[55]	Toiletteseifen.

Türkei.

CONSTANTIN POLLALA	*Metelin*	[40]	Seife.
FOTIADES	*Smyrna*	[146]	Seife.
GARAMADJI, AGA	*Metelin*	[125, Gr. IV]	Olivenöl.
GOUVERNEMENT, KAIS. VON SUSAM		[117]	Seife.

Hussein, Aga	*Creta*	[13]	Seife.
Kevork	*Erzerum*	[65]	Seife.
Kerim, Aga	*Smyrna*	[145]	Seife.

Ungarn.

Actiengesellschaft: Ungarische Schafwollwasch-A.-G.	*Buda-Pest*		
Bayer	*Gross-Szent-Miklós*		Seife.
Erste Siebenbürger Stearinkerzen-F.	*Hermannstadt (Siebenbürgen)*	[52]	Seifen und Kerzen.
Mayländer, Giuseppe	*Fiume (Croatien)*	[47]	Seife.
Sieber, Joseph	*Warasdin (Croatien)*	[53]	Seifen.
Tauffer & Gestettner	*Klausenburg (Siebenbürgen)*	[88]	Knochenmehl, Seife.

Medaille für Mitarbeiter.

Deutsches Reich.

Kraut, K., Prof.	*Hannover*	Bereitung des festen krystallisirten Glycerins.

Italien.

Berloquin, Eug.	*Turin*	Beamter in der Kerzen- u. Seifenfabrik der Fratelli Lanza.
Comoglio, Giovanni	*Turin*	Beamter in der Kerzen- u. Seifenfabrik der Fratelli Lanza.

Oesterreich.

Hannapel, A. L.	*Triest*	Director b. C. L. Chiozza & Sohn.

Anerkennungsdiplom.

Belgien.

Claude, Louis	*Brüssel*	[49]	Rüböl.

Brasilien.

Pereira, Alves & Cie	*Paraná*	[60]	Seife.
Pinto, Martins M.	*Bahia*	[61]	Seife.

Deutsches Reich.

Actiengesellschaft: Chemische Fabriks-A.-G.	*Eisenbüttel (bei Braunschweig)*	[41]	Glycerin und Benzin.
Blumner, U.	*Schönebeck (Sachsen, Preussen)*	[147]	Oel für Chronometer und andere Uhren.
Bredemeyer, C. H. E.	*Hamburg*	[190]	Seife, Cölner Wasser.

Dittler, Gustav & Herbst	*Hamburg*	[194]	Petroleum, Aether, Benzin, Ligroine.
Elben, G. A. & Co.	*Altenburg (Sachsen-Altenburg)*	[157]	Schmieröl.
Jaffé, Benno & Darmstaedter	*Charlottenburg (Brandenburg, Preussen)*	[83]	Glycerin.
Jungfer, H. R.	*Görlitz (Schlesien, Preussen)*	[170]	Seife.
Krause, Louis	*Wittenberge (Brandenburg, Preussen)*	[162]	Schmieröl.
Lerchen, C. A.	*Freie Stadt Lübeck*	[187]	Seifen.
Maier, Gebrüder	*Gaildorf. (Württemberg)*	[148]	Uhröl.
Méguin, Gust.	*Saarlouis (Rheinprovinz, Preussen)*	[156]	Maschinenöl, Fett, Harzöl, Pinelin u. Pech.
Rosenstein, W.	*Stettin (Pommern, Preussen)*	[164]	Lederfett.
Steinbömer & Lubinus	*Norden (Hannover, Preussen)*	[168]	Seife.
Wunder, J.	*Liegnitz (Schlesien, Preussen)*	[169]	Seife.

Frankreich.

Devin	*Rouen*	[190, Gr. IV]	Ochsenklauenöl.
Saurel	*Paris*	[89]	Maschinenöl.

Französische Colonien.

Barthélémy	*Algier (Oran)*	[447, Gr. II]	Olivenöl.
Ceccaldi	*El-Arrouch (Algier)*		Olivenöl.
Dubourg	*L'Abelik (Algier)*	[3893]	Olivenöl.
Etablissement des bains de la Reine	*Algier*		Mineralwasser.
Fivria, Barthélémy	*Dra-el-Mizan (Algier)*	[3884 Sp.]	Olivenöl.
Granies	*Kouba (Ruisseau, Algier)*	[3899 Sp.]	Olivenöl.
Hérail, Léon	*Munzaiaville (Algier)*	[4026 Sp.]	Olivenöl.
Hostain, frères	*Indien*	[291 Gr. II]	Olivenöl.
Loustau	*Mascara (Algier)*	[3904 Sp.]	Olivenöl.
Orphelinat protestant a Dely Ibrahim	*Algier*	[232]	Olivenöl.
Trastour, Emmanuel	*Aïn-Sultan (Algier)*	[3906 Sp.]	Olivenöl.

Griechenland.

Damoulitza, Ant.	*Corfu*	[108]	Seife.

Grossbritannien.

BANNER, SAMUEL	*Liverpool*	[740*]	Baumwollsamen und Olivenöl.
CLARKE JAMES LANGTON, REV.	*London*	[42*]	Lychnophylax.
ROSE & WILSON	*London*	[740*]	Oelsamen und Oel.
TOBIN, J. A.	*Liverpool*	[740*]	Afrikanische Oelsamenarten.

Italien.

ASPES, ANGELO	*Mailand (Legnano)*	[135]	Seifen und Oele.
CANTONI, GIACOMO	*Vicenza*	[168]	Ricinus- und Mandelöl.
CICCHETTI, EDUARDO	*Palermo*	[175]	Knochenfett.
DESPUCHES, GIUSEPPE, PRINCIPE DE GALATIÉ	*Carini (Palermo)*	[170]	Oel aus Fett.
GALLEANO, LUIGI	*San-Pier-d'Arena (Genua)*	[132]	Seifen und Oele.
GRAVINA, DOMENICA	*Lecce (Tarent)*	[150]	Seife.
GUAGNI, NATALE	*Florenz*	[173]	Fett.
GUASTI, FELICE	*Florenz*	[141]	Seifenpasta.
PANCANI, FRATELLI	*Florenz*	[140]	Seife.
ROSSI, FRANCESCO	*Vicenza*	[169]	Ricinus- und Mandelöl.
URSINI, LUIGI	*Neapel*	[174]	Lederöl.
VALERI, BELLINO	*Legnano*	[167]	Ricinusöl.

Monaco.

GUSTALDY, FELIX		[2, Gr. II]	Olivenöl.

Niederlande.

CLÄSSEN, EDUARD	*Amsterdam*	[6]	Maschinenöle.
COCKUYT, C. J. & Co.	*Jutphaas*	[31]	Oele.
GORTER, G. J. & SÖHNE	*Sneek*	[15]	Weiche Seife.
KRUIJSMULDER, D. CZN.	*Amsterdam*	[9]	Oele.
WILLEMS, P. J.	*Schiedam*	[17]	Seife.

Norwegen.

DEVOLD, LAURITZ	Aalesund	[46 a]	Leberthran.

Oesterreich.

BLITZ, JACOB	*Wien (Nieder-Oesterreich)*	[267]	Mineral-Maschinenöl, Wagenfett.
BLUMENTHAL, ANTON	*Wien (Nieder-Oesterreich)*	[208]	Press-Säcke.
FABRICA NAZIONALE DI CREMORE SAPONE E CANDELE	*Görz (Küstenland)*	[212]	Seifen und Weinstein.
FIBER, C.	*Bielitz (Schlesien)*	[213]	Seifen.
GESELLSCHAFT: BRÜNNER OELFABRIKS-G.	*Brünn (Mähren, Oesterreich)*	[232]	Oele.
HASE, ADOLPH	*Libschitz a. d. Moldau u. Weltrus (Böhmen)*	[219]	Seifen.

Hertrum, J.	*Triest* [123] (*Oesterreich*)	Fette u. ätherische Oele.
Herzfelder, S. L. Sohn	*Brünn* [220] (*Oesterreich, Mähren*)	Oele und Oelkuchen.
Kessler, Adolph	*Brünn* [128] (*Oesterreich, Mähren*)	Schmieröl.
Mazzurana, F.	*Trient* [229] (*Oesterreich, Tirol*)	Fette u. ätherische Oele.
Meltzer, Friedr.	*Wien* [284] (*Nieder-Oesterreich*)	Oel.
Moschitz, Francesco	*Monfalcone* [287] (*Oesterreich, Küstenland*)	Schiffspech, Maschinenöl, Maschinenfett.
Pippan, Joseph	*Linz* [261] (*Ober-Oesterreich*)	Seifen.
Pummerer, G. A.	*Wels* [238] (*Ober-Oesterreich*)	Oele.
Rach & Co.	*Wien* [239] (*Nieder-Oesterreich*)	Glycerinpräparate.
Rix, Anton	*Wien* [166] (*Nieder-Oesterreich*)	Seife.
Schellinger, Brüder	*Rudolphsheim* [244] *bei Wien* (*Nieder-Oesterreich*)	Kerzen und Seifen.
Schostal, Marcus & Co.	*Brünn* [343] (*Oesterreich, Mähren*)	Wagenschmiere.
Sell, Carl	*Pirano* [248] (*Küstenland*)	Seife.
Spitz, J. & B.	*Přibram* [251] (*Böhmen*)	Seifen.
Vangerow, Otto	*Ottakring* [256] *bei Wien* (*Nieder-Oesterreich*)	Nachtlichter.
Wertheimer, Joseph	*Podgrad* [261] (*Oesterreich, Krain*)	Oele und Kuchen.
Wieczorek, Theodor	*Jägerndorf* [263] (*Schlesien*)	Seifen.

Portugal.

Abrunhosa, Joao Caetano	*Castello-Branco* [2 Sp.]	Olivenöl.
Caldeira, Joaquim de Albuguerque	*Alpedrinha* [27 Sp.]	Olivenöl.
Chaves, Joao Agostinho Ferreira	*Faro* [1 Sp.]	Mandelöl.
Cunha, Joaquim Guilhermeda	*Castello-Branco* [56 Sp.]	Olivenöl.
Esperança, José Viscondeda	*Evora* [64 Sp.]	Olivenöl.
Gouveia, José Ignacio Homem	*Vizeu* [95 Sp.]	Olivenöl.
Mesquita, Joao Marcellino de	*Angra do Heroismo* [8/45 Sp.]	Seife.
Miranda, Joao Eduardo Lobo de	*Faro* [131]	Olivenöl.

MONTEIRO, ANTONIO VAZ	*Santarem*	[135 Sp.]	Olivenöl.
PRIME, VISCONDE DE	*Vizeu*	[167 Sp.]	Olivenöl.
SILVA, JOAQUIM NUNES	*Elvas*	[198 Sp.]	Olivenöl.
SUL, VISCONDE DE S. PEDRO DO	*Guarda*	[189 Sp.]	Olivenöl.
VASCONCELLOS E MAIA PLACIDO ANTONIO DA SILVA REBELLO COELHO DE	*Povoa de Lanhoso*	[119]	Olivenöl.
VILLAS, BOAS FRANCISCA PEIXOTO	*Porto*	[217 Sp.]	Olivenöl.

Rumänien.

EPITESU, DR.	*Braila*	[8]	Sonnenblumen- u. Leinöl.
ULIERU, PETRE	*Schitu Ghighiu*	[33]	Nussöl.

Russland.

BORNSTEIN, M.	*Warschau*	[54]	Oele.
BRANICKI, LADISLAUS GRAF	*Dist. Wassilko (Gouv. Kiew)*	[47]	Oele.
CONSTABEL, HERMANN	*Riga*	[49]	Seife.
DURILIN, ISIDOR	*Dubtschino (Gouv. Cherson)*	[38]	Schafstalg.
F. DER FRAU GROSS-FÜRSTIN HELENE	*Karlowka (Gouv. Pultawa)*		Gras und Oelsamen.
ISSAKOWITSCH	*Odessa*		Seife.
KATZARAKI, NIKOLAUS	*Moskau*	[30 u. Gr. II 137]	Sesamkörner u. Sesamöl.
LANGE, CARL	*Odessa*	[39]	Oele.
NOVITZKY, HIERONYMUS	*Belaïa (Zerkow, Gouv. Kiew)*	[46]	Seife.
OTTO & SCHELLER	*Warschau*	[55]	Oele.
OSSIPOFF, MICHAEL	*Kiew*	[45]	Talg.
SCHULTZ, ALEXANDER	*Astrachan*	[42]	Thran.
SUCHAROFF, JOHANN	*Tomsk*	[84]	Seife.
TAMAMSCHEFF	*Tiflis (Gouv. Kaukasus)*	[1]	Seife und Stearinkerzen.
THOMSON, RICHARD	*Riga*	[51]	Seife.

Schweiz.

BRUNETT & CO.	*Chur (Graubündten)*	[56]	Oelseife.
VAUCHER, LOUIS	*Peseux (Neuenburg)*	[61]	Schmieröl für Uhren.

Spanien.

FELIU VIUDA DE É HIJO	*Palma (Balearen)*	[70]	Seife.
MARCO, PEDRO Y DURANGO	*Borjá (Saragossa)*	[59]	Seife.

Türkei.

ABRAHAM	*Rhodus*	[144, Gr. IV]	Olivenöl.

ARIF AGA	*Adrianopel*	[3 — 12]	Seife.
CHRIST	*Janina*	[82]	Seife.
CONSTANTI	*Janina*	[84 u. 85]	Seife.
DEVRICH EFFENDI	*Creta*	[16]	Seife.
GEORGI	*Vill. Janina*	[86]	Seife.
JORGHI	*Janina*	[86]	Seife.
MIKAIL	*Libanon*	[120]	Seife.
MOLLAH MEHMED	*Pisrend*	[93]	Seife.
MOLLAH MUSTAPHA	*Janina*	[267, Gr. IV]	Olivenöl.
NICOLAS	*Rhodus*	[41]	Seife.
RESTO	*Adrianopel*	[244]	Nussöl.
SULAMANN	*Libanon*	[404, Gr. IV]	Olivenöl.

Ungarn.

KIS, MARTIN	*Szegedin*	[44]	Seife.
ORENDI & SCHERG	*Kronstadt (Siebenbürgen)*		Seife.
ULRICH'S, CARL WITWE	*Oedenburg*	[56]	Seife.
WELLERSDORF, G.	*Fiume* (*Croatien*)	[58]	Seife.

Vereinigte Staaten von Nordamerika.

NYE, WILLIAM, F.	*New Bedford* (*Massachusetts*)	[109]	Schmieröl für Nähmaschinen und Uhren.

(Vergl. auch die Auszeichnungen für Parfümerien.)

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873

Bd.: 3,1,2

Braunschweig (1877)

BHS V 292-3,1,2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11355058-7